ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-STOCKHOLM, BECKMANN-BERLIN, BERTHELOT-PARIS, BREDIG-KARLSRUHE, BRÜHL-HEIDELBERG, COHEN-UTRECHT, GOLDSCHMIDT-KRISTIANIA, GULDBERG-KRISTIANIA, GUYE-GENF, HABER-BERLIN, HANTZSCH-LEIPZIG, HORSTMANN-HEIDELBERG, LANDOLT-BERLIN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LEHMANN-KARLSRUHE, MENDELEJEFF-ST. PETERSBURG, MENSCHUTKIN-ST. PETERSBURG, L. MEYER-TÜBINGEN, V. MEYER-HEIDELBERG, NERNST-BERLIN, NILSON-STOCKHOLM, NOYES-PASADENA, PETTERSSON-STOCKHOLM, PFAUNDLER-GRAZ, RAMSAY-LONDON, RAOULT-GRENOBLE, RICHARDS-CAMBRIDGE, SCHIFF-MODENA, SPRING-LÜTTICH, STOHMANN-LEIPZIG, THOMSEN-KOPENHAGEN, THORPE-LONDON, WAAGE-KRISTIANIA, WALDEN-ROSTOCK, WEGSCHEIDER-WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 125

MIT 97 FIGUREN IM TEXT UND 2 TAFELN

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1927
PRINTED IN GERMANY

F.

J.

S.

K.

M.
K.

M.

Ha

Ri
Ei

S.

A.
W

L.
H.
A.

I.
W

K.

Inhalt von Band 125.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 31. Januar 1927.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 14. Februar 1927.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 19. März 1927.

Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäurediäthylester.

Von

F. Wachholtz[1].

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 26.)

Inhaltsangabe.

A. Die Umlagerungsreaktion: Maleinester→Fumarester.

Einleitung.

Im Jahre 1895 entdeckte Wislicenus[2], dass eine wässerige Lösung von Maleinsäure nach Zusatz einer geringen Menge Brom im Sonnenlicht Fumarsäure ausfallen lässt. Da die zugesetzte Brommenge in keinem stöchiometrischen Verhältnis zur ausgeschiedenen Fumarsäure steht, muss diese eigenartige Umwandlung eine photochemische Sensibilisationsreaktion sein.

Im Jahre 1910 wurde sie von Bruner und Krolikowski[3] untersucht.

Eine eingehendere Untersuchung dieser cis-trans-Umlagerung wurde in den Jahren 1921 bis 1923 von Borinski[4] ausgeführt. Jedoch studierte Borinski nicht wässerige Lösungen der freien Säuren, sondern,

[1] Diss. Berlin 1926.

[2] Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss. **47**, 491 (1895).

[3] Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Krakau 1910, Reihe A, 192.

[4] Vortrag von J. Eggert, Deutscher Physikertag Bonn: Über die photochemische Sensibilisation der Maleinesterumlagerung durch Brom. (Nach Versuchen W. Borinski-Berlin.) Physik. Zeitschr. **25**, 19—21 (1924), sowie Borinski, Diss., Berlin 1923.

um unerwünschte Nebenreaktionen möglichst auszuschliessen, Tetrachlorkohlenstofflösungen der Äthylester; also den Vorgang:

$$\begin{array}{lcl} CH - CO_2H & & HO_2C - CH \\ \| & \rightarrow & \quad \| \qquad\qquad + 7 \text{ kcal.} \\ CH - CO_2H & & HC - CO_2H \end{array}$$

in der abgeänderten Form, die ebenfalls exotherm sein dürfte:

$$\begin{array}{lcl} CH - CO_2C_2H_5 & & C_2H_5O_2C - CH \\ \| & \rightarrow & \qquad \| \\ CH - CO_2C_2H_5 & & HC - CO_2C_2H_5. \end{array}$$

Er bestrahlte das Reaktionsgemisch Maleinester-Tetrachlorkohlenstoff-Brom mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 365\ m\mu$, $436\ m\mu$, $557\ m\mu$ und führte mit dem vom Brom und Tetrachlorkohlenstoff befreiten Malein-Fumarester-Gemisch eine Schmelzpunktsanalyse mit Thermoelement und Spiegelgalvanometer aus. Die Lichtintensität mass er mit einer Thermosäule und konnte so die Quantenausbeute mit einer Genauigkeit von 5·5% bestimmen.

Zweck der vorliegenden Arbeit[1]) war es, die Ergebnisse Borinskis[2]), die einerseits an sich ein ziemlich unerwartetes Verhalten zeigen und die andererseits besondere Annahmen zur Deutung des Reaktionsmechanismus erforderlich machten, einer eingehenden experimentellen Nachprüfung zu unterziehen.

Hierzu war die Untersuchungsmethode zu verfeinern und das experimentelle Material zu vergrössern.

I. Versuchsmethode.

a) Thermische Analyse.

An erster Stelle musste die thermische Analyse so genau wie möglich gestaltet werden. Hier seien im wesentlichen die Änderungen und Verbesserungen des Verfahrens kurz angeführt; wegen einer ausführlichen Beschreibung der Analysenmethode sei auf die Dissertation von Borinski verwiesen.

Die Zuleitungsdrähte des Kupfer-Konstantan-Thermoelements, das zur Schmelzpunktsbestimmung diente, wurden durch Gummischläuche und die Lötstellen durch gute Abdichtung der sie umgebenden Glaskapillaren vor äusseren Einwirkungen möglichst geschützt.

---

[1]) Referiert von J. Eggert auf dem III. Deutschen Physikertag in Danzig, 10.—16. Sept. 1925; siehe Physik. Zeitschr. **26**, 865 (1925).

[2]) Vgl. S. 17—18.

Das die eine Lötstelle auf 0° haltende Eis-Wassergemisch wurde ständig gerührt und als Nullpunkt nicht die Stellung des Spiegelgalvanometers bei geöffnetem Stromkreis (eine hierzu erforderliche Quecksilberwippe wurde vermieden, um störende Thermoströme auszuschalten) angesehen, sondern die Einstellung, die sich beim Eintauchen beider Lötstellen in das Eis-Wassergemisch ergab. Auf diese Weise wurden durch Schwankung der Zimmertemperatur verursachte, bisweilen recht grosse Thermoströme eleminiert.

Als Schmelzpunkt wurde nicht die Einstellung des Galvanometers beim „Verschwinden der letzten Kristalle" wegen der unsicheren Angabe dieses Augenblicks betrachtet, sondern die Einstellung, bei der der Gang des Spiegelgalvanometers, der die Erwärmung des Esters anzeigt, eine auffallende Beschleunigung aufwies. Dieser Punkt, der durch das Verschwinden der letzten Kristalle zustande kommt, war ohne Schwierigkeit auf ± 0·13° reproduzierbar.

Da die untersuchten Schmelzpunkte zwischen + 2° und — 19° liegen, kondensierte sich während der öfters wiederholten Schmelzpunktsbestimmung mehr und mehr Wasser und drückte die Schmelztemperatur. Durch Zusatz eines Körnchens Calciumchlorid zur Analysenprobe (etwa 0·8 cm³) wurde Konstanz der Schmelzpunktstemperatur erreicht, die nun zwar noch höher als der ohne Zusatz von Calciumchlorid beobachtete Wert lag, sich aber durch Hinzufügen von mehr Calciumchlorid nicht mehr verschob.

Nachdem das Thermoelement mit einem Quecksilberthermometer geeicht war, wurde ein Schmelzpunktsdiagramm aufgenommen.

Tabelle 1.

Gehalt an Maleinester in Prozent	Smp. in Grad	Gehalt an Maleinester in Prozent	Smp. in Grad
I	II	I	II
0·00	+ 1·90	63·3	— 17·15
12·45	— 1·37	66·8	— 18·50
20·3	— 3·40	68·1	— 18·63
26·5	— 5·03	69·9	— 18·05
32·4	— 6·54	71·2	— 17·71
44·5	— 10·00	76·6	— 16·09
52·1	— 12·15	81·2	— 15·30
52·75	— 12·55	88·9	— 13·27
54·7	— 13·40	91·2	— 12·35
55·4	— 13·90	92·8	— 12·10
58·0	— 15·10	100·0	— 10·46
58·8	— 15·10		

Zu diesem Zweck wurde knapp 1 cm³ von Estergemischen bekannter Zusammensetzung in etwa 8 mm weite Glasröhrchen gefüllt, unter ständigem Rühren in flüssiger Luft gefroren (wegen grosser Unterkühlungserscheinung reicht die Temperatur eines Kochsalz-Eisgemisches nicht aus) und nun die Röhrchen in die passende Bohrung eines durch Kochsalz-Eis vorher abgekühlten kleinen Messingblocks getan. Infolge der grossen Wärmekapazität des Messingblocks ging die Erwärmung des Esters durch die Zimmerluft nur langsam vor sich, so dass die zur Temperaturmessung dienende (durch eine Glaskapillare geschützte) Lötstelle des Thermoelements leicht die jeweilige Temperatur des Esters annehmen konnte, während sie gleichzeitig zum Durchrühren des Estergemisches

diente. Der Gang des Galvanometers wurde mit Fernrohr und Skala beobachtet und der Punkt der Beschleunigung notiert, einmal ohne Calciumchlorid zur Orientierung und dann mit Calciumchlorid so oft, bis sich der Beschleunigungspunkt nicht mehr verschob. Die erhaltenen Resultate zeigt Tabelle 1 und Fig. 1.

Fig. 1. Schmelzpunktsdiagramm. Ordinate: Smp. in Celsiusgraden; Abszisse: Gehalt an Maleinester; also links: reiner Fumarester; rechts: reiner Maleinester.

Der geradlinige Verlauf der Kurve fällt in die Augen. Sie schliesst sich eng an die beobachteten Punkte an, so dass die grössten Abweichungen nur 1% in der Esterzusammensetzung bedeuten.

Es darf also die Schmelzpunktskurve und damit auch die Analysenmethode als hinreichend genau angesehen werden mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa $0{\cdot}5\%$ der Esterzusammensetzung.

b) Substanzen.

Eine weitere Verbessung der Untersuchungsmethode bestand in der Herstellung reinerer Präparate.

Zur Esterdarstellung wurden etwa 100 bis 200 g Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid in der 15- bis 20fachen Menge des theoretisch erforderlichen Alkohols

gelöst, an Schwefelsäure etwa 8% des benutzten Alkohols hineingegossen und das Ganze 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde etwa $^1/_4$ des Alkohols durch Abdestillieren zurückgewonnen und der Rest nach dem Abkühlen in Wasser gegossen, mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und mit Pottasche und Chlorcalcium einen Tag stehen gelassen. Nach Filtration wurde der Tetrachlorkohlenstoff unter gewöhnlichem Druck bis 120° abdestilliert und nun eine sorgfältige Fraktionierung im Vakuum von 25 mm *Hg* vorgenommen, wo der reine Maleinester einen Siedepunkt $Kp = 120°$ zeigt. Auf diese Weise wurde ein Ester erhalten, der, nach seinem Schmelzpunkt beurteilt und Gültigkeit des Raoulschen Gesetzes vorausgesetzt (vgl. Fig. 1), 2 Molprozent reiner war als der bisher reinste. Damit verschwand auch eine sonst öfters bei Belichtungsversuchen auftretende Induktionsperiode.

Schliesslich wurde aus Maleinsäureanhydrid der I. G.-Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., die uns freundlicherweise diese Substanz zur Verfügung stellte, der Ester dargestellt. Er liess sich in günstiger Ausbeute gewinnen (45% der theoretischen) und übertraf zudem den vorigen Ester an Reinheit um $1^1/_2$ Molprozent.

Der Fumarester wurde aus Maleinester dargestellt, der schon zu Belichtungsversuchen gedient hatte, indem dieser längere Zeit mit Jod gekocht und mehrere Tage über Calciumbromid stehen gelassen wurde, das sich im Ester etwas löst. Anschliessende Fraktionierungen im Vakuum bei 25 mm *Hg* und 114° ergab ein Produkt, das — wiederum unter Voraussetzung der Gültigkeit des Raoulschen Gesetzes — seinem Schmelzpunkt nach $5^1/_4$ Molprozent reiner war als das zur Aufstellung des Schmelzpunktdiagramms verwendete, wenn als Ausgangssubstanz das erwähnte Maleinsäureanhydrid benutzt wurde.

Der zum Verdünnen des Esters benutzte Tetrachlorkohlenstoff wurde nach der Methode von Grüss[1]) gereinigt und liess sich in einem solchen Reinheitsgrad aus dem von Kahlbaum gelieferten Tetrachlorkohlenstoff „reinst“ gewinnen, dass $^9/_{10}$ des gesamten gereinigten Produkts innerhalb von 0·02° überdestillierte.

Für die Versuche wurde teils „Brom Kahlbaum“, teils das gewöhnlich in den Laboratorien gebrauchte angewendet, da sich kein Unterschied in der Wirksamkeit zeigte. Ebenso war es gleichgültig, ob das Reaktionsgemisch (mit Calciumchlorid) getrocknet war oder nicht; nur ein allzu grosser Wassergehalt drückte die Quantenausbeute herab.

Die Tatsache, dass die zuletzt dargestellten Ester reiner waren als die zur Aufstellung des Schmelzpunktsdiagramms benutzten, macht eine Korrektur des Diagramms notwendig. Da es sich bei der thermischen Analyse aber nur um die Bestimmung von Schmelzpunktsdifferenzen handelt, bewegt sich die Korrektur der Versuchsresultate bei Annahme der ungünstigsten Bedingungen noch immer innerhalb der normalen Versuchsfehlergrenze (im Mittel 5·5%, siehe S. 8).

c) Belichtung.

Die zur Belichtung dienende Quecksilberlampe befand sich in einem hölzernen Kasten mit ausgesparten Löchern, so dass eine sich selbst regulierende regelmässige Ventilation für ständige Kühlung der Lampe sorgte.

Zur Verringerung der Belichtungszeit durch Erhöhung der Lichtintensität diente ein guter Kondensor, der das Licht der unmittelbar vor ihm aufgestellten Lampe einigermassen parallel machte; auch konnten an Stelle der Reaktionströge mit quadratischer Grundfläche bei den starken Extinktionskoeffizienten des Broms für blaues Licht schmale

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 144 (1923).

Tröge (etwa 7 × 10 × 0·7 cm) verwandt und die Versuchsdauer entsprechend der Vergrösserung der lichtabsorbierenden Fläche verkürzt werden.

Homogen wurde das Licht durch eine zwischen Lampe und Kondensor angebrachte Mattglasscheibe gemacht, die in schmale Streifen geschnitten war, um das Zerspringen des Mattglases durch die Wärme der Quecksilberlampe zu vermeiden. Es war möglich, eine Lichtstärke von 1½ HK für blaues Licht ($\lambda = 436$ mμ) zu erzielen und dabei eine Fläche von etwa 10 × 14 cm so gleichförmig auszuleuchten, dass die Intensität an den Rändern nur 10% einbüsste.

Die Lichtintensität wurde mit Hilfe einer Rubensschen Thermosäule gemessen, die mit einem Dieselhorst-Spiegelgalvanometer in Verbindung stand.

Geeicht wurde die Apparatur nach den Vorschriften von Gerlach. Um den Ausschlag zu bestimmen, den die vorschriftsmässig abgeblendete Hefnerlampe am Spiegelgalvanometer erzeugt, wurde zwischen Hefnerlampe und Blende ein dünnes Pappstück heraufgezogen, das auf der zur Lampe gekehrten Seite mit Aluminiumflie beklebt war, und als wahrer Ausschlag das arithmetische Mittel der Differenzen hell—dunkel und dunkel—hell angesehen. Auf diese Weise werden am genauesten die durch Schwankung der Zimmertemperatur hervorgerufenen Ausschläge eliminiert. Der mittlere Fehler von sieben solchen Ablesungen betrug nur 0·3% bei konstant brennender Hefnerlampe.

Die Lichtintensität der Quecksilberlampe wurde ebenso gemessen.

Um monochromatisches Licht zu erhalten, wurden die in der Dissertation von Borinski angegebenen Filter für grünes und blaues Licht benutzt. Als Gefässe für die Lichtfilterlösungen dienten planparallele Tröge (18 × 18 × 5 cm). Es diente zur Filtration: der Linie $\lambda = 546$ mμ ein doppeltes Agfa-Grünfilter, das noch die Linie 579 mμ, wenn auch geschwächt, mit hindurchlässt. Als Schwerpunkt der beiden Linien sei dementsprechend auch hier $\lambda = 557$ mμ angenommen; der Linie $\lambda = 436$ mμ eine Kupferammonsulfatlösung ohne überschüssiges Ammoniak (0·03 m); der Linie $\lambda = 365$ mμ ein Ultraviolettfilter der Firma Heräus, das ist eine im durchscheinenden Licht dunkelrote Quarzplatte, die ultraviolettes Licht durchlässt. Zur exakteren Filtration der Linie $\lambda = 365$ mμ diente eine Kaliumquecksilberbromidlösung (0·015 m), die die Linie $\lambda = 365$ mμ ohne Schwächung hindurchlässt. Bei Anwendung von grünem und blauem Licht wurde noch ein Ferrosulfatfilter hinzu genommen, um Ultrarot abzufangen. Auf alle Filterlösungen wurde eine Schicht flüssigen Paraffins gegossen, um die Einwirkung der Luft zu verhindern. Dem Ferrosulfatfilter wurde noch eine kleine Menge Hydrazinsulfat und etwas Schwefelsäure zugesetzt, wodurch die Oxydation sehr stark gehemmt wird.

Eine weitere Verbesserung des Verfahrens bot sich in der Unterteilung eines jeden Belichtungsversuches. Dann musste, wenn in gleichen Zeitabständen eine Analysenprobe entnommen wurde, die folgende von der vorhergehenden sich immer durch die gleiche Schmelzpunktsdifferenz unterscheiden, so lange man sich wenigstens auf demselben Ast der Schmelzpunktskurve bewegte.

II. Die Umlagerungsreaktion.

a) Gang und Auswertung der Versuche.

Die einzelnen Versuche spielten sich folgendermassen ab:

Nachdem die Quecksilberlampe sich 4 Stunden lang eingebrannt hatte, wurde der Reaktionstrog (mit den ungefähren Massen 7 × 10 × 0·7 cm) genau an der Stelle angebracht, an der vorher mit Hilfe der

Rubensschen Thermosäule die Lichtintensität des monochromatisch gefilterten Lichtes gemessen war, die *Hg*-Lampe abgeblendet, eine bestimmte Menge Maleinester (z. B. 5 cm³) und Tetrachlorkohlenstoff (z. B. 20 cm³) in den Trog pipettiert und eine bestimmte Menge einer Tetrachlorkohlenstoffbromlösung bekannter Konzentration hinzugefügt, so dass das Reaktionsgemisch zwischen 0·3 und 0·03 norm. an Brom war. Jetzt wurde die Lösung durch die pendelartige Bewegung eines bis fast auf den Boden des Troges getauchten Glasstabes mit Hilfe eines Elektromotors gut durchgerührt, eine Probe (2 ccm) mit einer Pipette in eine schwach angesäuerte Jodkaliumlösung (etwa 0·2 m) pipettiert und das ausgeschiedene Jod mit einer norm./50 Natriumthiosulfatlösung titriert. Eine andere Probe mit einem Gehalt von etwa 0·8 g Ester wurde in ein Reagenzglas gebracht, mit einem Kügelchen Quecksilber gut durchgeschüttelt, bis alles freie Brom verschwunden war, und zum Analysieren hingestellt. (Später wurde diese Analyse unterlassen, da sie fast keine Schmelzpunktserniedrigung im Vergleich zum angewandten Ester aufwies.) Nun wurde die Temperatur mit einem geeichten, in Zehntelgrade geteilten Thermometer gemessen und die im Strahlengang der Lampe stehende Pappe fortgezogen, eine bestimmte Zeit (z. B. 10 Minuten) belichtet, die Pappe wieder heruntergelassen, wieder eine Probe des Reaktionsgemisches titriert und eine Probe im Reagenzglas mit Quecksilber ausgeschüttelt usw., bis alles Reaktionsgemisch verbraucht war. Dann wurde zur Kontrolle die Lichtintensität noch einmal gemessen. Ergab sich hierbei eine allzu grosse Abnahme der Intensität, so wurde in der Annahme, dass die Quecksilberlampe gleichmässig nachgelassen habe, jeder Analyse ein besonderer Wert zugeordnet.

Die Auswertung einer Analyse ergibt sich folgendermassen[1]).

Es sei: g die Einwage an Maleinester in Gramm,
p die gefundenen Prozente Fumarester,
$M = 172{\cdot}1$ das Molekulargewicht des Esters,
$N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ die Avogadrosche Zahl.

Dann ist
$$Z_1 = \frac{N \cdot g \cdot p}{M \cdot 100} = 3{\cdot}52\, 10^{19} \cdot g \cdot p$$
die Anzahl umgelagerter Moleküle.

Es sei: $a = 2.253 \cdot 10^{-5}$ cal./cm^{-2}/sec^{-1} die Energie einer HK pro Quadratzentimeter und Sekunden in 1 m Entfernung,
$b = 4{\cdot}184 \cdot 10^7$ das Wärmeäquivalent,

[1]) Borinski, loc. cit.

$c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec^{-1} die Lichtgeschwindigkeit,
$d = 7{\cdot}15$ cm der Galvanometerausschlag, der a entspricht,
e der beobachtete Galvanometerausschlag in Zentimeter,
f die lichtabsorbierende Fläche in Quadratzentimeter,
t die Belichtungsdauer in Sekunden,
$h = 6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}$ erg/sec das Plancksche Wirkungsquantum,
λ die Wellenlänge des angewandten Lichtes in Zentimeter.

Dann ist

$$Z_2 = \frac{a \cdot b \cdot e \cdot f \cdot t \cdot \lambda}{d \cdot h \cdot c} = 6{\cdot}71 \cdot 10^{17} e \cdot f \cdot t \cdot \lambda$$

die Anzahl der absorbierten Quanten. Es ist also jetzt

$$\frac{Z_1}{Z_2} = 52{\cdot}5 \cdot \frac{g \cdot p}{e \cdot f \cdot t \cdot \lambda} \text{ die Quantenausbeute } \varphi,$$

das ist die Anzahl der pro absorbiertes Quant umgelagerten Molekeln[1]).

Zu berücksichtigen ist noch die am Reaktionstrog eintretende Reflexion des eingestrahlten Lichtes (etwa 5 % für grünes und blaues Licht).

Die Versuchsgenauigkeit errechnet sich folgendermassen. Als grösster Fehler ist zu setzen für

$$g: \pm 2\%; \quad p: \pm 9\%; \quad \frac{1}{e}: \pm 5\%; \quad \frac{1}{f}: \pm 3\%; \quad \text{Refl.}: \pm 2\%.$$

Unter der Voraussetzung, dass die anderen Grössen fehlerlos sind, beträgt der grösste Fehler also 21 %.

Zur Erkennung des mittleren Fehlers von φ müssen zunächst die mittleren Fehler der einzelnen Faktoren errechnet oder abgeschätzt werden. Es ergibt sich als mittlerer Fehler für

$$g: \pm 0{\cdot}5\%; \quad p: \pm 4\%; \quad \frac{1}{e}: \pm 3\%; \quad \frac{1}{f}: \pm 2\%; \quad \text{Refl.}: \pm 1\%,$$

die Summe dieser Fehler zum Quadrat beträgt $30{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$.

Demnach beträgt die mittlere Streuung E der Quantenausbeute φ

$$10^{-2} \cdot \sqrt{30{\cdot}25}; \quad E = 5{\cdot}5\%.$$

Bei der Gleichung $\varphi = 52{\cdot}5 \cdot \frac{g \cdot p}{e \cdot f \cdot t \cdot \lambda}$ ist die Konstante 52·5 auch mit einem Fehler behaftet, denn in ihr steckt unter anderen die Grösse der HK, wodurch ein Fehler von etwa 2 % wahrscheinlich wird. Die Grösse von λ ist auch nicht ganz streng definiert, weil das für die Versuche gebrauchte Licht nicht vollkommen monochromatisch war,

---

[1]) Diese Grösse wurde früher als „Quantenäquivalent" bezeichnet.

vielmehr lässt das Blaufilter ein klein wenig Grün mit hindurch und das Grünfilter etwas Orange (siehe S. 6). Doch dürfte für die Versuche im blauen Licht der dadurch bedingte Fehler kaum 5% erreichen.

b) Versuchsergebnisse.

In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse für $\lambda = 436$ mμ zusammengestellt. Die Versuchsdaten sind auf die angegebene Weise berechnet worden und nach steigender Temperatur angeordnet.

In Spalte I ist die Nummer des jeweiligen Versuches angegeben, in Spalte II die Maleinesterkonzentration, ausgedrückt in Volumprozenten des gesamten Reaktionsgemisches; Spalte III gibt an, wieviel Tetrachlorkohlenstoffmoleküle auf eine Maleinestermolekel kommen, Spalte IV, welche Temperatur das Reaktionsgemisch besass. In Spalte V ist die Quantenausbeute φ aufgeführt, also die Anzahl Maleinestermolekeln, die pro absorbiertes $h\nu$ in Fumarester verwandelt worden sind, und in Spalte VI die Fumaresterkonzentration in Prozenten des im Reaktionsgemisch befindlichen Esters, das sind Werte, die die thermische Analyse liefert. Es sind die Werte zu Beginn und am Schluss der Belichtung angegeben, aus deren Differenz das zugehörige φ errechnet ist. Aus Spalte VII ist endlich die Bromkonzentration des Reaktionsgemisches zu ersehen. Die Spalten VIII, IX, X enthalten Werte, die sich auf die Bromaddition beziehen und werden erst später erörtert. Endlich sind am Schluss der Tabelle noch Versuche aufgeführt mit einer neuen Spalte XI. Diese durch lateinische Buchstaben gekennzeichneten Versuche unterscheiden sich von den numerierten dadurch, dass die Quantenausbeute φ während eines Versuches abnimmt. Die prozentuale Abnahme ist in Spalte XI aufgezeichnet. Diese Versuche werden weiter unten diskutiert werden.

Die den Versuchsnummern angefügten Indizes bedeuten das Intervall der den Versuchen entnommenen Analysenproben, aus dem die Grösse φ errechnet ist. Wenn z. B. bei einem Versuch fünf Analysenproben entnommen wurden, so lässt sich die Quantenausbeute bestimmen aus der Differenz der Analysen 0—1, 0—2, 0—3, 0—4, 0—5, und zwar mit wachsender Genauigkeit, da die Analysenfehler immer weniger ins Gewicht fallen, abgesehen von den Fällen, wo durch zuviel Dibrombernsteinsäureester die letzten Analysen immer unsicherer werden. [In den Fällen, wo der wahrscheinliche Analysenfehler zu gross ist, ist das Analysenintervall (wie 0—1 oder 0—2) nicht erst mit aufgeführt worden.] Wenn nun die aus den Intervallen 0—3, 0—4, 0—5 errechneten Werte für φ gleich gross sind, so ist

Tabelle 2. ($\lambda = 436$ mμ.) (Maleinester.)

Versuch Nr.	$[M]$ Volumprozent	$\frac{\text{Mol } CCl_4}{\text{Mol } M}$	t^0	φ (Molekel F pro $h\nu$)	$[F]$ in Molprozent vom Gesamtester	$[Br_2]$ $^1/_{100}$ norm.	α	$\alpha_{\frac{n}{10}}$	$\alpha_{21°}$
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1 0–2	19	7	3·9	108	0·0—12	7–6	3	4·6	5
0–3			4·0	106	0·0—19				
1–3			4·1	106	6—19				
2 0–2	5	33—41	4·2	105	0·0—20	6·5—6·1			
3 1–5	18	8	12·0	134	4—23	4·5—3·8	1·9	4·5	3·2
1–3			12·0	137	4—14				
1–2			11·8	139	4—9				
2–5			12·2	132	9—23				
3–5			12·2	131	14—23				
4 0–2	5	33—41	12·4	193	0·0—19	6·5—6·4			
0–1		35	12·4	195	0·0—10				
1–2			12·4	194	10—19				
5 1–5	18	8	13·2	194		7—6	3·2	4·9	4·7
1–3			13·2	191					
6 0–2	4·5	35	13·2	161	0·0—12	6·8—6·4			
7 0–3	2·4	67—75	14·7	201	0·0—12	6·4			
0–2		70	14·7	213	0·0—8				
8 1–5	48	1·8	18·9	252	5—18	6·6—5·2	3·8	6·3	4·3
1–3			18·9	248	5—10				
2–5			18·9	258	7—18				
3–5			18·9	256	10—18				
9 0–1	2·4	68	17·2	200	0·0–5	6			
10 0–4	4·5	33—45	20·0	280	0·0—26	6·6			
0–3		35	20·0	277	0·0—13				
11 1–4	18	8	20·5	298		7·0—6·3	5·5	8·2	5·6
1–3			20·5	285					
2–4			20·5	305					
12 1–4	11	15	20·6	270	10—33				
1–3			20·6	276	10—26				
13 1–4	16	9	20·6	310	11—33	45			
1–3			20·6	314	11—25				
2–4			20·6	311	16—33				
14 1–6	20	7	21·2	286	5—25	7			
1–4			21·2	287	5—17				
1–3			21·2	285	5—13				
4–6			21·2	285	17—25				
15 1–3	26		21·2	289	4—13	5			
3–6	12		21·2	283	13–30				
16 1–8	30	4	21·8	325	4—22	6			
1–7			21·7	325	4—19				
1–6			21·7	332	4—17				
1–5			21·7	335	4–15				
6–8			22·0	305	17—22				
17 1–5	46	2	21·8.	329	6—30	6			
1–3			21·7	327	6—15				
2–5			21·7	333	10—30				
3–5			21·8	331	15—30				
18 1–5	18	8	21·7	325	3—25	5			
1–4			21·7	320	3—20				
1–3			21·7	312	3—16				
2–7			21·9	345	11—33				
2–6			21·9	356	11—29				

Tabelle 2. ($\lambda = 436$ mμ.) (Maleinester.) Fortsetzung.

Versuch Nr.	$[M]$ Vol.-Proz.	Mol CCl_4 / Mol M	t^0	φ (Molekel F pro $h\nu$)	$[F]$ in Molprozent vom Gesamtester	$[Br_2]$ $^1/_{100}$ norm.	α	$\alpha_{\frac{n}{10}}$	α_{21°	Δ_φ in $^0/_0$ φ
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
18 3–6			22·0	345	16—29					
4–6			22·0	345	20—29					
19 0–6	18	8	21·8	302	0·0—33	5				
0–5			21·8	309	0·0—22					
0–4			21·8	295	0·0—17					
3–6			21·8	339	12—33					
4–6			21·8	326	17—33					
20 1–3	8	20	22·1	296	7—28	6				
21 1–5	18	8	22·3	367	5—30	5				
1–4			22·3	361	5—22					
1–3			22·3	382	5—15					
2–5			22·4	373	10—30					
3–5			22·4	357	15—30					
22 0–5	50	1·8	22·4	360	0·0—18	5·8—4·5	5·1	9·8	4·4	
1–5			22·4	367	4—18					
1–4			22·4	361	4—15					
1–3			22·4	346	4—12					
2–5			22·3	375	8—18					
23 0–3	85	0·25	22·5	384	0·0—17	8				
0–2			22·4	399	0·0—11					
24 0–4	18	8	23·0	460	0·0—28	32—28	18	6	15	
0–3			22·9	442	0·0—22					
25 1–4	18	8	23·4	466	2—26	16—13·5	9·5	6·4	7·5	
1–3			23·4	486	2—20					
2–4			23·7	496	20—26					
26 0–1	100	0	23·4	417	0·0—8	32—21	18	6·7	14	
1–2			23·4	427	8—13					
2–3			23·4	577	13—19					
3–4			23·4	537	19—26					
26			23·4	462	0·0—26					
27 0–2	100	0	24·4	530	0·0—10	6—4	3·8	7·6	2·6	
2–3			24·4	755	10—23					
3–4			24·4	555	23—28					
27			24·4	565	0·0—28					
A 1–2	20	7	14·6	183	6—10	8				0·0
2–3			14·7	162	10—13					11·5
3–4			14·6	152	13—17					17
4–5			15·1	142	17—20					22·5
5–6			15·0	133	20—22					27
B 0–2	10	16	20·6	311	0—17	5				0·0
2–3			20·7	284	17—25					9
3–4			20·8	263	25—33					15·5
4–6			21·1	183	33—43					40
C 0–1	23	6	21·6	256	28—31	6				20
1–2			21·6	223	31—38					30
2–3			21·6	196	38—47					40
D 0–2	9	20—30	22·1	320	0—15	5				0·0
2–3			22·1	285	15—28					11
3–4			22·1	215	28—48					33
E 0–2	55	1	23·4	500	0—8	7				0·0
2–3			23·8	450	8—12					10
3–4			23·8	365	12—17·5					27

selbstverständlich, dass das aus dem Intervall 3—5 errechnete φ dieselbe Grösse hat. Ist es trotzdem besonders aufgeführt worden, so geschah es, um zu zeigen, bei welchem Gehalt an Fumarester (Spalte VI) φ noch konstant geblieben ist[1]). (Diese Werte werden später mit denen der Spalte XI verglichen werden.)

Die Versuche 26 und 27 sind, ohne dass eine Erklärung dafür gegeben werden könnte, ungenauer als die anderen. Es wurde daher das Mittel aus den einzelnen Analysen berechnet, denen nach der Versuchsdauer das ihnen zukommende Gewicht erteilt wurde. Das Mittel ist als *26* und *27* (kursiv) aufgeführt.

Es fällt in die Augen, dass die Zahl der Umlagerungen, die ein absorbiertes Quant hervorruft, stark temperaturabhängig ist, während die anderen Versuchsvarianten (Esterkonzentration, Bromkonzentration, Lichtintensität) ohne Einfluss sind auf die Grösse der Quantenausbeute φ.

Diese Tatsache kommt durch die graphische Aufzeichnung der Versuche am besten zum Ausdruck. Denn stellt man alle Werte von φ der numerierten Versuche nur in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dar ohne Berücksichtigung der Lichtintensität, Ester- oder Bromkonzentration, so kann nur dann ein durch die Versuchsgenauigkeit bestimmter Kurvenzug zustande kommen, wenn tatsächlich auch Unabhängigkeit von der Lichtintensität, Ester- und Bromkonzentration herrscht.

Betrachten wir nun den sich so aus der Tabelle 2 ergebenden Kurvenzug (Fig. 2 obere Kurve), so sehen wir, dass die für φ gefundenen Werte sehr gut innerhalb der Fehlergrenze von 5·5 % im Mittel und 21 % maximal liegen. Grösser allerdings werden die Abweichungen bei niedrigen Temperaturen, doch beruht das auf dem Grösserwerden der Versuchsfehler, weil keine besonderen Vorsichtsmassregeln angewandt wurden, um die Dauer der Versuche möglichst nicht zu verlängern. Die dem Licht zugekehrte Seite des Reaktionstroges beschlug leicht, d. h. φ musste zu klein ausfallen, und dementsprechend ist in Fig. 2 die Kurve ($\lambda = 436\ m\mu$) bei 4° oberhalb der gefundenen Werte gezogen werden.

Durch den regelmässigen Verlauf der Kurve und die geringe Streuung der Versuche, die die vorgeschriebene Grenze gut einhalten,

[1]) Es sei hier gleich erwähnt, dass an diesen Werten von φ eine durch die Additionsreaktion bedingte kleine Korrektur angebracht ist. Diese liegt meist innerhalb der Fehlergrenze.

ist also nunmehr bewiesen, dass die Quantenausbeute innerhalb der aufgeführten Änderungen der Versuchsbedingungen allein von der Temperatur abhängt, nicht aber von der Lichtintensität, Ester- und Bromkonzentration. Wie weit die Esterkonzentration variiert werden kann, ohne dass sich φ ändert, lehrt der Vergleich der Versuche 7 und 9 einerseits und 23 andererseits: ob 70 Tetrachlorkohlenstoffmolekeln oder 0·25 auf eine Maleinestermolekel kommen, spielt keine Rolle, ja selbst dann, wenn überhaupt kein Tetrachlorkohlenstoff zugegen ist, behält φ seinen normalen Wert, wenn auch, wie aus den Versuchen 26 und 27 hervorgeht, die einzelnen Werte eines Versuches stärker streuen.

Fig. 2. Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Temperatur.

Die zu Versuchsbeginn vorhandene Bromkonzentration ist in den Grenzen 1 : 10 ebenfalls ohne Einfluss auf die Grösse von φ variiert worden.

Die Lichtintensität betrug während der Versuche zwischen 0·5 und 1·5 HK. Ihre Verstärkung auf das Dreifache beinflusst also die Quantenausbeute nicht. Nun wird durch eine höhere Lichtintensität die Konzentration des aktiven Broms grösser, und da dies allein die Wirkung einer erhöhten Lichtintensität sein wird, wird eine Erhöhung der Bromkonzentration dieselbe Wirkung haben, denn das Licht wird auf einer Strecke quantitativ absorbiert, die im umgekehrten Verhältnis zur Bromkonzentration steht. Dadurch wird aber direkt mit der Bromkonzentration auch die Konzentration des aktiven Broms wachsen.

Diese ändert sich nun in den Versuchen in den Grenzen 1 : 20 und trotzdem bleibt die Quantenausbeute dadurch unbeeinflusst. Ihre Unabhängigkeit von der Lichtintensität dürfte aus dieser Betrachtungsweise am deutlichsten hervorgehen.

Die Versuchsbedingungen, unter denen die Quantenausbeute φ allein von der Temperatur abhängt, sind aber doch begrenzt. Von einem gewissen Wert der Fumaresterkonzentration ab beginnt sie zu sinken.

Ein Vergleich der Spalten VI und XI der am Schluss der Tabelle 2 aufgeführten Versuche zeigt, wie stark der Wert von φ abnimmt,

Fig. 3. Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Fumaresterkonzentration. Abszisse: Prozent Fumarester bezogen auf den Gesamtester. Ordinate: Verlust von φ ausgedrückt in Prozenten des ursprünglichen Wertes von φ. (Ausgezogene Linien: $\lambda = 436$ mμ, gestrichelte Linien: $\lambda = 557$ mμ.)

wenn eine Abnahme überhaupt erst eingesetzt hat. Eigenartig ist dabei, wie die unterste Grenze der Fumaresterkonzentration schwankt, bei der der Wert von φ zu sinken beginnt. Vergleicht man z. B. die Analysen 3_{3-5} und A_{2-3}, so sieht man, dass das eine Mal eine Esterkonzentration von 14 bis 23 % ohne Einfluss auf φ ist, das andere Mal jedoch schon eine solche von 10 bis 13 % unter sonst gleichen Versuchsbedingungen den Wert von φ um 11 % schwächt; die Analyse 17_{3-5} zeigt noch bei 15 bis 30 % Fumarester eine konstante Quantenausbeute, die Analyse E_{2-3} zeigt schon zwischen 8 und 12 %

trotz Ähnlichkeit der Versuchsbedingungen ein Sinken des Wertes von φ um 10 %.

Die beste Auskunft über den Einfluss der Fumaresterkonzentration gibt die graphische Darstellung (Fig. 3).

Jeder einzelne Versuch ist durch eine Linie (ausgezogen) gekennzeichnet. Man sieht, dass der Einfluss des Fumaresters proportional mit seiner Konzentration wächst. Eine Gesetzmässigkeit, wann und wie stark die Fumaresterkonzentration die Quantenausbeute herabdrückt, lässt sich jedoch aus den bisherigen Versuchen nicht erkennen.

Wir kommen zu den Versuchen über die Einwirkung von grünem Licht (Wellenlängenschwerpunkt $\lambda = 557$ mμ siehe S. 6).

Die Versuche sind in Tabelle 3 zusammengefasst mit der gleichen Rubrizierung, wie sie für Tabelle 2 gebraucht wurde (siehe S. 9).

Tabelle 3. ($\lambda = 557$ mμ.) (Maleinester.)

Versuch Nr.	$[M]$ Vol.-Proz.	$\frac{\text{Mol } CCl_4}{\text{Mol } M}$	t°	φ (Molekel F pro $h\nu$)	$[F]$ in Molprozent vom Gesamtester	$[Br_2]$ $^1/_{100}$ norm.	α	$\alpha_{\frac{n}{10}}$	α_{21°	Δ_φ in % φ
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
1 0–2	18	8	16·5	109	0·0—16	6				
0–1			16·5	111	0·0—10					
2 0–3	4	35 – 50	21·9	155	0·0—38	6·7—6	2·7	4·3	2·5	
0–2			21·8	156	0·0—25					
0–1			21·8	155	0·0—13					
3 0–1	18	8	22·9	233	0·0—16	30—24	7	2·6	5·8	
4 0–1	18	8	23·2	239	0·0—17	24—18	5·5	2·6	4·4	
5 0–3	16	9	23·7	278	0·0—30	27—25	15	5·8	11	
0–1			23·4	269	0·0—10					
1–3			23·9	283	10—30					
6 0–3	16	9	23·9	307	0·0—31	28—24	15	5·8	11	
0–1			23·7	298	0·0—10					
1–3			23·9	312	10—30					
1 2–3	16	9	16·5	83	16—23	6				24·5
2 3–4	3	60	22·0	119	38—46	6				23
3 1–2	16	9	23·3	181	16—29	24				22
4 1–2	16	9	23·6	183	17—29	18				23
A 0–1	18	8	22·0	149	0—6	6·7—5	2·9	4·9	2·6	0·0
1–2			22·2	143	6—12					4
2–3			22·2	128	12—20					14
3–4			22·2	103	20—26					31
4–5	14	10	22·0	77	26—31					48

Soweit die Versuchsbedingungen variiert sind, ergeben sich dieselben Gesetzmässigkeiten wie für blaues Licht.

Die erste Hälfte der Tabelle 3 ist in Fig. 2 (S. 13) graphisch durch die untere Kurve dargestellt. Man sieht, dass sie denselben Charakter hat wie die obere Kurve, die die im blauen Licht angestellten Versuche wiedergibt. Freilich ist sie wegen der geringeren Versuchsanzahl nicht ganz so sicher.

Einwandfrei ergibt sich auch hier die Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Ester- und Bromkonzentration und der Lichtintensität, die im Verhältnis 1 • 2·5 (0·9 HK bis 2·3 HK) variiert worden ist bei einer wahrscheinlichen Änderung der Konzentration des aktiven Broms in den Grenzen 1 : 6.

Auch bei diesen Versuchen im grünen Licht zeigt sich der eigenartige Einfluss der Fumaresterkonzentration, der mit derselben Unregelmässigkeit einsetzt und von dann ab die Quantenausbeute stark beeinträchtigt. Die zweite Hälfte der Tabelle 3 zeigt wieder in Spalte XI die Prozente, um die der ursprüngliche Wert von φ abgenommen hat.

In der gleichen Weise wie vorher ist diese Abnahme in Fig. 3 graphisch dargestellt (S. 14). Die zu einem Versuch gehörenden Werte sind durch gestrichelte Linien verbunden. —

Schliesslich sind noch in gleicher Weise Versuche im ultravioletten Licht der Quecksilberlampe ($\lambda = 365$ mμ) angestellt worden.

Diese Versuche unterscheiden sich von den bisherigen durch ihre ausserordentlich schlechte Reproduzierbarkeit, ohne dass ein Grund dafür angegeben werden könnte. Qualitativ gelten auch hier die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten. Von der Aufstellung einer Tabelle wird abgesehen. —

Von Interesse ist die Frage, in welchem Verhältnis die Quantenausbeuten bei blauem und grünem Licht stehen, und ob dieses Verhältnis sich mit der Temperatur ändert.

Zur Beantwortung der Frage seien ein paar zusammengehörige Werte der Quantenausbeuten nach Fig. 2 (S. 13) zusammengestellt.

Grad C	φ_{436}	φ_{557}	$\frac{\varphi_{436}}{\varphi_{557}}$
15	190	103	1·84
20	260	137	1·90
24	550	295	1·86

Man sieht, es ist das Verhältnis $\frac{\varphi_{436}}{\varphi_{557}} = 1{\cdot}85$ unabhängig von der Temperatur in dem untersuchten Gebiet.

c) Zusammenfassung für die Umlagerungsreaktion.

1. Die Quantenausbeute φ, das ist der Quotient

$$\frac{\text{Anzahl umgelagerte Moleküle}}{\text{Anzahl absorbierter Quanten}},$$

ist für blaues Licht (λ 436 mμ) bei 21° gleich 295.

2. Der Umsatz ist der Anzahl absorbierter Quanten proportional.

3. Die Quantenausbeute φ ist von der Bromkonzentration in den Grenzen 1 : 10 unabhängig.

4. Die Quantenausbeute φ ist von der Esterkonzentration unabhängig in den Grenzen: reiner Ester und 70 Mol CCl_4 auf 1 Mol Ester.

5. Die Quantenausbeute φ ist von dem Mischungsverhältnis Fumarester/Maleinester bis zu einer Fumarestermenge von etwa 15% Gesamtester unabhängig. Das Absinken der Quantenausbeute setzt unregelmässig ein, bald unter dem Wert von 15% Fumarester, bald darüber, wird dann aber mit zunehmender Fumarestermenge immer stärker.

6. Die Quantenausbeute φ ist abhängig von der Quantgrösse; es ist $\frac{\varphi_{436}}{\varphi_{557}} = 1{\cdot}85$.

7. Die Quantenausbeute φ ist temperaturabhängig, und zwar ist $\varphi_{24\cdot5^\circ} = 2{\cdot}0\,\varphi_{21\cdot5^\circ}$ und $\varphi_{14^\circ} =$ etwa $1{\cdot}3\,\varphi_{4^\circ}$.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen, die Borinski erhalten hat, so sieht man, dass die in den Sätzen 2, 3 und 4 wiedergegebenen Resultate miteinander übereinstimmen, dass sogar die von Borinski angegebenen Grenzen der Ester- und Bromkonzentrationen, zwischen denen die Quantenausbeute φ ihren konstanten Wert behält, sich haben erweitern lassen. Anders verhält es sich aber mit den in den Sätzen 1, 5, 6 und 7 wiedergegebenen Versuchsresultaten.

Zu 1: Wir finden bei 21° C für λ 436 mμ $\varphi = 295$, während Borinski $\varphi = 695$ fand.

Zu 5: Wir finden Unabhängigkeit der Quantenausbeute φ vom Mischungsverhältnis des Malein- und Fumaresters nur bis zu einem Fumarestergehalt von 15%, während Borinski als Grenze 70% fand.

Zu 6: Wir finden den pro Energieeinheit (Erg, Kalorie) stattfindenden Umsatz abhängig von der Farbe des absorbierten Lichtes, während ihn Borinski von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig fand. Allerdings liefert die kleinere Quantgrösse auch den kleineren φ-Wert.

Zu 7: Wir finden zwischen 4° und 14° einen geringen Temperaturkoeffizienten, der bei höherer Temperatur überraschend stark anwächst ($\varphi_{24\cdot5^\circ} = 2\cdot\varphi_{21\cdot5^\circ}$), während Borinski pro 10° ein Anwachsen der Quantenausbeute auf das Doppelte in den Grenzen $-50°$ und $+50°$ fand.

[Es ist von Interesse, dass Bruner und Krolikowski[1]) für die Umlagerung der freien Malein- in Fumarsäure in wässeriger Lösung den Temperaturkoeffizienten 1 zwischen 16° und 32° finden. Das Brom ist also offenbar nicht der temperaturabhängige Bestandteil.]

Die Ursache für die Abweichung unserer Ergebnisse von denen Borinskis dürfte in zwei Richtungen zu suchen sein. Erstens erreichte Borinski, dessen Aufgabe es zunächst war, die Reaktion in grossen Zügen zu untersuchen, nicht die neuerdings erzielte Genauigkeit der Beobachtung; die von ihm angegebene Fehlergrenze von 5·5% hat sich bei Nachprüfung seiner Messungen als zu günstig ergeben (vgl. S. 8). Zweitens verfügte Borinski nicht über ein so umfangreiches Versuchsmaterial, wie es jetzt vorliegt. Diesem Umstande im Verein mit der zu günstigen Beurteilung seiner Versuchsergebnisse ist es wohl zuzuschreiben, dass er einen anderen Absolutwert der Quantenausbeute φ fand, dass ihm die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ vom Fumarestergehalt entging, und dass er vor allem hinsichtlich des Einflusses der Wellenlänge des wirksamen Lichtes zu Schlüssen geführt wurde, die sich auf Grund des neuen Versuchsmaterials nicht mehr aufrecht erhalten lassen.

B. Die Additionsreaktion: Malein- oder Fumarsäurediäthylester + Br_2 + $h\nu \rightarrow$ Dibrombernsteinsäureester.

a) Gang und Auswertung der Versuche.

Die Bromtitrationen, die im Laufe eines Belichtungsversuches ausgeführt wurden (vgl. S. 7) ergaben eine stetige Abnahme des Bromgehaltes. Dunkelversuche, die angesetzt wurden zur Prüfung, ob etwa allein durch Verdunsten des Broms die Abnahme seiner Konzentration verursacht wurde, zeigten, auch wenn kein Ester zugegen war, nur ungefähr $^1/_{10}$ des Bromverlustes, der bei Belichtung des Reaktionsgemisches auftrat. Damit war also bewiesen, dass sich neben der Umlagerung noch eine zweite Lichtreaktion abspielte. Da sie unter Umständen die Umlagerungsreaktion beeinflussen, und zur Deutung der Versuche beitragen konnte, musste auch ihr Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Die Titration der Ester—Tetrachlorkohlenstoff—Bromlösung mit Jodkalium und Thiosulfat zeigte einen Fehler von weniger als 1% für die angewandten Bromkonzentrationen (etwa $^1/_{10}$ norm.), war also zur Untersuchung der Additionsreaktion durchaus geeignet. Leider aber machte der durch Verdunstung herbeigeführte Bromverlust eine grosse und unsichere Korrektion notwendig, so dass bei der Auswertung der Versuche nur die berücksichtigt worden sind, bei denen diese Korrektion 30% der durch Titration ermittelten Bromabnahme nicht überschreitet.

[1]) Loc. cit.

Den im folgenden mitgeteilten Versuchen dürfte somit ein durchschnittlicher Fehler von etwa 10%, ein maximaler von etwa 30% anhaften.

Zur Berechnung der Quantenausbeute muss einerseits wieder die Anzahl der absorbierten Quanten bekannt sein, andererseits aber die Zahl der addierten Brommoleküle. Um diese zu bestimmen, wurde die Abnahme der Bromkonzentration durch mehrere während eines Versuches nacheinander ausgeführte Titrationen festgestellt und graphisch gemittelt.

Die Zahl der addierten Brommoleküle ergibt sich folgendermassen. Es sei:

$N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ die Avogadrosche Zahl;

$i =$ die Anzahl der Kubikzentimeter der insgesamt im Reaktionstrog vorhandenen Lösung;

$\Delta n =$ die (schon korrigierte) Differenz der Bromkonzentration vor und nach der Belichtung, gerechnet in ganzen Normalitäten.

Dann ist: $z = \frac{N \cdot i \cdot \Delta n}{1000 \cdot 2} = 3{\cdot}03 \cdot 10^{20} i \cdot \Delta n$ die Anzahl der während der Reaktion verbrauchten, d. h. angelagerten Brommoleküle.

Nun war die Anzahl der absorbierten Quanten:

$$Z_2 = 6{\cdot}71 \cdot 10^{17} e \cdot f \cdot t \cdot \lambda .$$

Es ist also für die Additionsreaktion:

$$\frac{z}{Z_2} = 452 \cdot \frac{i \cdot \Delta n}{e \cdot f \cdot t \cdot \lambda} \text{ die Quantenausbeute } \alpha,$$

das ist die Zahl der pro absorbiertes Quant addierten Brommoleküle. Zu berücksichtigen ist noch die Reflexion des Lichtes beim Eintritt in den Reaktionstrog (für grünes und blaues Licht etwa 5%).

b) Versuchsergebnisse.

Nach dieser Gleichung sind die in Tabelle 2 (S. 10—11) in der Spalte VIII aufgeführten Werte erhalten worden. Wenn die Spalte nicht ausgefüllt ist, so ist entweder die Titration nicht ausgeführt worden oder aber das Resultat durch die anzubringende Korrektion zu unsicher. Auch bei dieser Grösse zeigt sich deutlich eine Temperaturabhängigkeit, dazu aber noch eine solche der Bromkonzentration. Doch sind diese Werte der Spalte VIII zu wenig übersichtlich und ausserdem ist noch unsicher, ob der entstehende Fumarester auch noch einen Einfluss auf die Quantenausbeute ausübt (vgl. S. 14).

Deshalb soll zuerst die Reaktion besprochen werden, die sich zwischen Brom und Fumarester im Licht abspielt, und daran anschliessend die zwischen Brom und Maleinester stattfindende Additionsreaktion.

Zur Untersuchung des Systems Fumarester—Tetrachlorkohlenstoff—Brom sind die Versuche genau so angesetzt worden, wie beim Maleinester beschrieben ist (siehe S. 7).

Die Ergebnisse bei Anwendung von blauem Licht ($\lambda = 436\, m\mu$) sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Spalte I gibt die Versuchsnummer an, Spalte II die Fumaresterkonzentration in Volumprozenten, Spalte III die Anzahl Tetrachlorkohlenstoffmolekeln, die auf eine Fumarestermolekel kommt, Spalte IV die Temperatur des Reaktionsgemisches, Spalte V die Bromkonzentration vor und nach Belichtung in $^1/_{100}$ Normalitäten (nicht Molaritäten), Spalte VI den Mittelwert der Bromkonzentration aus Anfangs- und Endkonzentration und Spalte VII endlich die Anzahl Brommoleküle, die durch die Wirkung eines absorbierten Lichtquants durch Fumarester addiert worden sind. Spalte VIII zeigt die Zahlen der Spalte VII reduziert auf eine Bromkonzentration $[Br_2] = \frac{n}{10}$ und Spalte IX die Zahlen der Spalte VII reduziert auf die Temperatur $t = 21^\circ$ C.

Die Versuche sind wieder nach steigender Temperatur angeordnet, doch lässt sich die Temperaturabhängigkeit dieses Mal nicht ohne weiteres erkennen, weil ein Zusammenhang zwischen Bromkonzentration und Quantenausbeute besteht. Es seien die Versuche 4 und 5 oder 21 und 22 herausgegriffen, die jeweils bei gleicher Temperatur und Esterkonzentration ausgeführt sind. Beide zeigen, dass der Wert von α direkt mit der Bromkonzentration wächst, d. h. es gilt: $\alpha \sim [Br_2]$. Unter Voraussetzung der Gültigkeit dieser Beziehung sind die direkt aus den Versuchen erhaltenen Werte von α der Spalte VII auf $[Br_2] = \frac{n}{10}$ umgerechnet und in Spalte VIII als $\alpha_{\frac{n}{10}}$ wiedergegeben.

Offenbar sind diese Werte von $\alpha_{\frac{n}{10}}$ temperaturabhängig aber unabhängig von den sonstigen Versuchsbedingungen (wie die Quantenausbeute φ der Umlagerungsreaktion).

Werden die Werte von $\alpha_{\frac{n}{10}}$ wieder graphisch dargestellt nur in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, so resultiert ein Kurvenzug, wie ihn Fig. 4 zeigt. Man sieht, dass die maximale Fehlergrenze von 30 % nicht überschritten und dass auch die mittlere Fehlergrenze von 10 % einigermassen eingehalten wird.

Tabelle 4. ($\lambda = 436\ m\mu$.)
(Fumarester.)

Versuch Nr.	$[F]$ Volumprozent	$\frac{\text{Mol } CCl_4}{\text{Mol } F}$	t^0	$[Br_2]$ $^1/_{100}$ norm.	Mittlere $[Br_2]$ $^1/_{100}$ norm.	α	$\alpha_{\frac{n}{10}}$	α_{21°
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	17	8	13·8	6·5—4·5	5·5	3·8	6·9	5·9
2	19	7	17·0	6·5—3·5	5·0	3·8	7·6	5·5
3	19	7	17·2	7—5·5	6·2	3·4	5·5	4·7
4	7	24	19·0	12·5—10	11·5	10	8·7	12
5	7	24	19·0	32—27	30	27	9·0	31·5
6	17	8	19·5	6·5—4	5·5	4·6	8·4	5·2
7	33	3	20·3	5—3	4·0	3·1	7·8	3·3
8	14	10	20·5	6—4·5	5·3	4·3	8·1	4·5
9	17	8	20·5	6·5—5	5·8	4	6·9	4·2
10	18	8	21·2	28—24	26	21	8·1	20·5
11	7	22	21·4	6—3·5	5	4·8	9·6	4·6
12	18	8	21·4	27—22	25	21·4	8·6	20·6
13	17	8	21·5	6—3	4·5	3·5	7·8	3·3
14	10	15	21·6	24—18	21	23	11	21·5
15	19	7	21·7	25—19	22	17	7·5	16
16	17	8	21·9	6·5—4·5	5·5	4·6	8·4	4·2
17	17	8	21·9	4·5—2·5	3·5	3	8·6	2·7
18	19	7	22·0	30—24	27	25	9·3	23
19	17	8	22·4	5·5—4	4·8	4·1	8·6	3·6
20	17	8	22·4	3·7—2	2·9	2·5	8·6	2·2
21	17	8	22·8	6·5—5	5·7	5·4	9·5	4·5
22	17	8	22·8	30—26	28	31	11	26
23	19	7	23·0	5—3·5	4·3	5·0	11·5	4
24	4	41	23·0	33—29	31	38	12	32
25	17	8	23·1	5—3·5	4·3	5	11·5	4
26	17	8	23·1	3·5—2·9	3·2	3·4	10·6	2·7
27	40	2·5	23·2	5—3	4	3·7	9·3	3
28	40	2·5	23·2	6·5—5	5·8	5·7	9·8	4·6
29	7	24	23·5	33—26	30	26	8·7	20
30	4	41	23·6	6·5—4	5·3	5·9	11	4·5
31	4	42	23·6	4·3—2·7	3·5	4·5	12·8	3·4
32	19	7	23·8	19—15	17	16·5	9·7	12
33	7	24	24·3	56—50	53	75	14	53
34	7	24	24·5	13—10	12	15	12·5	10
35	39	3	24·6	33—27	30	30	10	20
36	15	9	24·7	29—26	28	32	11·5	21
37	4	42	24·8	32—26	29	35	12	23
38	100	0·0	25·0	30—25	28	39	14	25
39	7	24	25·1	6·5—4·5	5·5	6·8	12·5	4·6

Fig. 4. Abhängigkeit der Quantenausbeute α ($\lambda = 436\ m\mu$) von der Temperatur. Abszisse: Temperatur in Celsiusgraden. Ordinate: α, reduziert auf $[Br_2] = \frac{n}{10}$.
(× bedeutet Fumarester; ○ bedeutet Maleinester.)

Fig. 5. Abhängigkeit der Quantenausbeute α ($\lambda = 436\ m\mu$) von der Bromkonzentration. Abszisse: Bromkonzentration in $^1/_{100}$ Norm. Ordinate: α, reduziert auf 21° C.
(× bedeutet Fumarester; ○ bedeutet Maleinester.)

Werden umgekehrt nach dem Kurvenzug der Fig. 4 die α-Werte der Spalte VII von Tabelle 4 auf eine bestimmte Temperatur umgerechnet, z. B. auf 21°, wie es in Spalte IX geschehen ist, so lassen diese Werte von $\alpha_{21°}$ die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Bromkonzentration erkennen.

Graphisch dargestellt sind sie in Fig. 5 und 5a. Die Versuchsfehler werden bei dieser Darstellung durch einen Streukegel wiedergegeben, dessen äussere Grenze um etwa 20% vom Mittelwert abweicht.

Durch die Tatsache, dass Kurvenzüge zustande kommen, die durch die Versuchsgenauigkeit bestimmt sind, dürfte also neben der Tempe-

Fig. 5a. Abhängigkeit der Quantenausbeute α ($\lambda = 436\ m\mu$) von der Bromkonzentration. Erster Teil der Kurve von Fig. 5 fünfmal vergrössert.
Abszisse: Bromkonzentration in $^1/_{100}$ Norm. Ordinate: α, reduziert auf 21° C.
(× bedeutet Fumarester; ○ bedeutet Maleinester.)

raturabhängigkeit der Quantenausbeute α, die Beziehung $\alpha \sim [Br_2]$ sowie ihre Unabhängigkeit von der Esterkonzentration und Lichtintensität bewiesen sein.

Ein Vergleich der Versuche 37 und 38 zeigt, dass die Quantenausbeute $\alpha_{\frac{n}{10}}$ denselben Wert bei reinem Fumarester wie bei einer Esterlösung besitzt, bei der auf ein Estermolekül 40 Tetrachlorkohlenstoffmolekel kommen.

Aus einem Vergleich der Versuche 33 und 20 geht hervor, dass für eine Bromkonzentration von 0·03 norm. bis 0·5 norm. die Beziehung $\alpha \sim [Br_2]$ gilt.

Es darf freilich nicht verschwiegen werden, dass die mittlere Streuung der Versuche doch etwas grösser ausfällt, als nach der Versuchsgenauigkeit zu erwarten ist, und es liegt die Vermutung nahe, die Schwankungen seien in der Variation der Lichtintensität begründet. Allein bei Versuch 34 ist mit einer Lichtintensität von 0·17 HK und bei Versuch 37 z. B. mit einer solchen von 1·1 HK gearbeitet worden, ohne dass der Wert von $\alpha_{\frac{n}{10}}$ merklich beeinflusst würde. Auch kommt, da während eines Versuches der Verlauf der Lichtreaktion gleichmässig ist, als Grund für die Schwankungen die Menge des gebildeten Dibrombernsteinsäureesters und etwa aus ihm entstehendes *HBr* kaum in Frage, zumal bisher nur maximal 1 % des angewandten Esters durch Bromaddition umgewandelt wurde.

Vielleicht ist wie bei der Photobromierung von Toluol[1]) der Grund im wechselnden Sauerstoffgehalt der Lösung zu suchen.

Nachdem das Verhalten der Reaktion zwischen Fumarester und Brom festgestellt ist, soll die Additionsreaktion des Maleinesters zum Vergleich herangezogen werden (siehe Tabelle 2, S. 10—11).

Die Spalte VIII der Tabelle 2 gibt die direkt erhaltenen Werte der Quantenausbeute α wieder, also die Anzahl Brommoleküle, die bei den Umlagerungsversuchen pro absorbiertes Quant addiert worden sind. Spalte IX enthält diese Zahlen auf eine Bromkonzentration $[Br_2] = \frac{n}{10}$ umgerechnet und Spalte X die nach der Kurve von Fig. 4 (S. 22) auf $t = 21^{\circ}$ umgerechneten Zahlen der Spalte VIII. Auch aus diesen Zahlen erkennt man die für Fumarester gefundenen Gesetze wieder, wie die Fig. 4 und 5a am deutlichsten zeigen. Die Werte sind durch Kreise wiedergegeben und man sieht, dass die Art der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute dieselbe ist wie bei den Fumaresterversuchen; möglicherweise sind sogar die Absolutwerte genau die gleichen und es wird kein grosser Fehler dadurch begangen sein, dass zwischen 14° und 4° die Kurve nach Versuchen mit Maleinester fortgesetzt ist.

Auffallend sind aber die zwischen 23° und 24·5° liegenden vier Werte, die sich allzu weit vom Mittelwert entfernen. Das einzig Gemeinsame dieser vier Versuche (24, 25, 26, 27) und das sie zugleich von allen anderen Unterscheidende ist das Material des Maleinesters. Dieser war nämlich der reinste, der bisher überhaupt gewonnen worden ist[2]).

[1]) Bruner und Lahocinski, Anz. d. Krak. Akad. d. Wissensch. 1910, S. 25.

[2]) Beurteilt nach seinem Schmelzpunkt. Vgl. S. 5.

(Die Quantenausbeute φ der Umlagerung weicht bei diesen Versuchen nicht von der Norm ab!) Stellt man die vier abweichenden Versuche graphisch dar in ihrer Abhängigkeit von der Bromkonzentration (Fig. 5, gestrichelte Linie), weichen auch diese Versuche nur wenig von einer Geraden ab, nur ist der Neigungswinkel zur Abszisse kleiner als bei den Fumaresterversuchen.

Von Interesse war nun, auch die Additionsreaktion im grünen Licht ($\lambda = 557\, m\mu$) vor sich gehen zu lassen und die Quantenausbeute zu bestimmen.

Die angestellten Versuche sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. ($\lambda = 557\, m\mu$.) (Fumarester.)

Versuch Nr.	[F] Volumprozent	$\frac{\text{Mol } CCl_4}{\text{Mol } F}$	t^0	$[Br_2]$ $^1/_{100}$ norm.	Mittlere $[Br_2]$ $^1/_{100}$ norm.	α	$\alpha_{\frac{n}{10}}$	α_{21°
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	19	7	16·4	6—4·5	5·3	1·6	3	2·2
2	7	24	19·0	12.5—10	11·5	5·5	4·8	6·5
3	7	24	19·3	31—27	29	10	3·5	12
4	19	7	21·4	32—23	28	11·5	4·1	11
5	18	8	21·8	26—24	25	11	4·4	10
6	10	15	22·0	20—16	18	8·5	4·7	7·7
7	19	7	22·3	27—19	23	13·5	5·9	11·5
8	18	8	22·6	26—22	24	10·5	4·4	9
9	4	41	22·7	33—30	32	17·5	5·5	15
10	14	10	23·5	30—23	27	13	4·8	10
11	4	41	23·6	33—26	30	16	5·2	12
12	17	8	23·7	29—24	27	12	4·5	9·1
13	16	9	24·0	33—29	31	14	4·5	10
14	4	41	24·6	33—27	30	15	5·0	10
(15)	7	24	26·5	12—9·5	11	5	4·5	2·6
(16)	7	24	26·6	30—26	28	14	5·0	7·2

Die Rubrizierung ist die gleiche wie in Tabelle 4 (siehe S. 20). Da die Anzahl der Versuche zu gering ist, als dass sich bei dem grossen durchschnittlichen Fehler eine Temperaturkurve der Quantenausbeute gewinnen lassen könnte, sind die Zahlen der Spalte IX nach der Kurve der Fig. 4 aus den Zahlen der Spalte VII erhalten worden.

Diese Werte für α_{21° sind in der Figur 6 dargestellt.

Die beiden von einem Kreis umgebenen Kreuze sind stark korrigiert (Versuch 15, 16). Einwandfrei ist auch hier die Beziehung $\alpha \sim [Br_2]$ und das Gleiche gilt auch für die aus den Umlagerungsversuchen mit Maleinester stammenden α_{21°-Werte der Tabelle 3, Spalte X, die durch Kreise angedeutet sind.

Auch hier wieder fallen, wie bei den Versuchen im blauen Licht, die beiden Werte der mit dem reinsten Maleinester ausgeführten Versuche stark heraus.

Fig. 6. Abhängigkeit der Quantenausbeute α ($\lambda = 557\, m\mu$) von der Bromkonzentration. Abszisse: Bromkonzentration in $^1/_{100}$ Norm. Ordinate: α reduziert auf 21° C. (× bedeutet Fumarester; ○ bedeutet Maleinester.)

Aus diesen Versuchen mit grünem Licht geht also ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute, ihre direkte Proportionalität zur Bromkonzentration und Unabhängigkeit von der Esterkonzentration hervor, auch ist die Quantenausbeute α für Fumar- und Maleinester wieder gleich gross.

Dass die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute α nicht durch eine einfache Exponentialfunktion der Temperatur dargestellt werden kann, lehrt Fig. 4. Ob aber (wie bei der Umlagerungsreaktion) die Temperaturabhängigkeit für blaues und grünes Licht in dem untersuchten Gebiet dieselbe ist, kann wegen der Streuung der Versuche nicht entschieden werden. Jedenfalls beträgt in Nähe der Zimmertemperatur das Verhältnis der Quantenausbeuten $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{557}} = 2$ (für die Umlagerungsreaktion galt: $\frac{\varphi_{436}}{\varphi_{557}} = 1{\cdot}85$).

Welche der beiden möglichen Dibrombernsteinsäureester bei der Anlagerungsreaktion, ob die Mesoform oder das racemische Gemisch entsteht, ist noch nicht untersucht worden. Es sei darauf hingewiesen, dass in einer Brom—Ätherlösung die Maleinsäure sowie ihr Anhydrid quantitativ *dl*-Dibrombernsteinsäure und Fumarsäure quantitativ Mesodibrombernsteinsäure bildet. Da es sich hierbei jedoch um Dunkelreaktionen handelt, darf nicht ohne weiteres auch für die Licht-

reaktion eine solche Zweiteilung angenommen werden, vielmehr ist anzunehmen, dass die photochemische Bromaddition an Malein- und Fumarester zum gleichen Additionsprodukt führt.

c) Zusammenfassung für die Additionsreaktion.

1. Die Quantenausbeute α, das ist der Quotient

$$\frac{\text{Anzahl addierter } Br_2\text{-Moleküle}}{\text{Anzahl absorbierter Quanten}}$$

ist für blaues Licht ($\lambda = 436\, m\mu$) bei 21° und $[Br_2] = {}^1/_{10}$ norm. gleich 8·2.

2. Der Umsatz ist der Anzahl absorbierter Quanten proportional.

3. Die Quantenausbeute α ist der Bromkonzentration direkt proportional in den Grenzen 0·03 norm. und 0·5 norm.

4. Die Quantenausbeute α ist von der Esterkonzentration unabhängig in den Grenzen: reiner Ester und 40 Mol CCl_4 auf 1 Mol Ester.

5. Die Quantenausbeute α ist von dem Mischungsverhältnis $\frac{\text{Fumarester}}{\text{Maleinester}}$ unabhängig.

6. Die Quantenausbeute α ist abhängig von der Quantgrösse. Es ist $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{557}} = 2$.

7. Die Quantenausbeute α ist temperaturabhängig. Es ist

$\alpha_{24\cdot5} = 2 \cdot \alpha_{15^\circ}$ und α_{15° etwa gleich $1{\cdot}2 \cdot \alpha_{4^\circ}$.

C. Theoretischer Teil.

I. Qualitative Betrachtungen.

Zur Erleichterung der Übersicht über die Umlagerungs- und Additionsreaktion diene Tabelle 6.

Man sieht, dass keine der beiden Reaktionen das Einstein-Postulat erfüllt: Die Quantenausbeute ist weit grösser als 1, abhängig von der Farbe des wirksamen Lichtes, von der Temperatur und — im Fall der Bromaddition — noch abhängig von der Konzentration des Broms.

Nach der heute allgemein gemachten Annahme der quantenmässig geregelten Lichtabsorption muss also durch ein Brommolekül, das ein Lichtquant absorbiert hat, eine grosse Zahl von Maleinestermolekeln

Tabelle 6. Das Verhalten der Quantenausbeuten φ und α unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Nr.	Versuchsbedingung	φ Umlagerungsvorgang	α Additionsvorgang
1	21° C; 436 $m\mu$ 0·1 norm. Br_2	295	8·2
2	Änderung der Belichtungsintensität J	φ und α unabhängig von J in den Grenzen 1·5 und 0·25 HK	
3	Änderung des Mischungsverhältnisses: $\frac{\text{Ester}}{CCl_4}$	φ und α unabhängig von der Esterkonzentration in den Grenzen: Reiner Ester und 70 (40) Mole CCl_4 auf 1 Mol Ester	
4	Änderung der Reaktionstemperatur	φ und α stark temperaturabhängig; oberhalb 20° verlaufen die Temperaturkurven steiler, unterhalb 20° flacher als die zu folgenden Werten gehörigen Exponentialfunktionen: $\varphi_{23\cdot5^\circ} = 2 \cdot \varphi_{19\cdot5^\circ}$	$\alpha_{25^\circ} = 2 \cdot \alpha_{17^\circ}$
5	Änderung der Br_2-Konzentration C_{Br_2}	φ unabhängig von C_{Br_2} in den Grenzen 0·03 norm. bis 0·3 norm.	α proportional C_{Br_2} in den gleichen Grenzen
6	Änderung des Mischungsverhältnisses: $\frac{\text{Maleinester}}{\text{Fumarester}}$	φ hängt von der Esterzusammensetzung ab	α ist von der Esterzusammensetzung unabhängig
7	Änderung der Wellenlänge der wirksamen Strahlung	φ und α sind von der Quantgrösse $h\nu$ abhängig; für blaues (436 $m\mu$) und grünes (557 $m\mu$) Licht gilt, unabhängig von der Temperatur: $\frac{\varphi_{436}}{\varphi_{557}} = 1\cdot9$; $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{557}} = 2$.	

umgelagert (300 bei 21°) und eine kleinere Zahl von Brommolekülen durch den Ester addiert werden $\left(8 \text{ bei } 21^\circ \text{ und } [Br_2] = \frac{n}{10}\right)$.

Da die Umlagerungsreaktion exotherm ist, wurde der Vorgang bisher so gedeutet, dass die Energie des absorbierten Lichtquants langsam aufgeteilt wird, indem der Maleinester dem aktiven Brommolekül jeweils die zur Umlagerung nötige Anregungsenergie entziehen sollte bis zur Erschöpfung des Energievorrats. Diese schon damals in ihren Schwächen bekannte Deutung wurde gewählt, da sie allein fähig schien, die Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität,

von der Maleinesterkonzentration und von der Bromkonzentration wiederzugeben.

Nachdem jedoch nunmehr durch die Arbeiten von Berthoud und Mitarbeitern[1]), insbesondere aber durch die Untersuchungen von Bodenstein und Lütkemeyer[2]) mehr als wahrscheinlich geworden ist, dass die Brommolekel nach Absorption eines Lichtquants in Atome zerfällt, muss die angedeutete Theorie endgültig verlassen werden. Nun hat es den Anschein, als müsse, wenn Bromatome das wirksame Agens darstellen, die Lichtintensität, die Ester- und Bromkonzentration auf die Quantenausbeute von Einfluss sein, da die Bromatome das Bestreben haben, sich zur Molekel zurückzubilden. Weil nun aber solche Beziehungen nicht bestehen, wurde eine Erklärung, die sich der Bromatome bedient, bisher immer in Frage gestellt.

Demgegenüber machte Herr Professor K. F. Herzfeld[3]) darauf aufmerksam, dass sich vielleicht dann eine Deutung auf Grund der Annahme von Bromatomen ermöglichen liesse, wenn man sich die Vernichtung der Bromatome nicht durch Rückvereinigung zur Molekel, sondern durch einen anderen, weit schneller verlaufenden Vorgang erfolgend denkt. Dieser Weg, der sich in der Tat — allerdings unter Zuhilfenahme bestimmter chemischer Vorstellungen — als gangbar erwies, soll im folgenden einer eingehenden Erörterung unterzogen werden.

Betrachten wir zunächst die Reaktionsmöglichkeiten, die für die Vernichtung der Bromatome in Betracht kommen.

Der Tetrachlorkohlenstoff und das molekulare Brom scheiden als Akzeptoren für Bromatome aus, weil es gesättigte Verbindungen sind. Es bleiben also hierfür allein die (ungesättigten) Estermolekeln übrig, die sehr wohl mit Bromatomen Radikale bilden können. Diese Radikale sollen, wie wir annehmen wollen, das aufgenommene Bromatom nicht wieder abspalten, dagegen können sie durch Aufnahme eines zweiten Bromatoms, durch gegenseitige Vereinigung oder dgl. zu gesättigten Molekeln werden.

Sehen wir nun weiter, wie die Umlagerungsreaktion zustande kommt. Wenn pro absorbiertes Quant zwei Bromatome entstehen, so muss jedes von ihnen die Umlagerung von 150 Maleinestermolekeln bewirken, da $\varphi = 300$ ist (bei 21°). Die Umwandlung ist exotherm. Offen-

---

[1]) Siehe Vortrag von Berthoud, Faraday Gesellschaft, Oxford, Oktober 1925. Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, 174 (1926).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 208 (1924).

[3]) Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Herzfeld auch an dieser Stelle für seine Ratschläge bei der Durchführung dieses Gedankens meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

bar wirken also die Bromatome katalytisch, indem sie eine Hemmung beseitigen, die den freiwilligen Ablauf der Reaktion hindert. Die Beseitigung der Hemmung kann dadurch zustande kommen, dass sich beim Zusammenstoss zwischen *Br*-Atom und Ester ein ganz kurzlebiges „Zwischenprodukt" bildet. Dieses „Zwischenprodukt", das ebenfalls radikalartig gebaut sein muss, verändert die Energieverhältnisse der Molekel derartig, dass das ursprünglich bei der Umlagerung zu überwindende Energieniveau verschwindet oder doch so klein wird, dass es von der Wärmebewegung überwunden werden kann. Jedesmal also, wenn sich ein solches „Zwischenprodukt" aus Maleinester und Bromatom bildet (wir werden sehen, dass seine Lebensdauer etwa 10^{-10} sec beträgt), soll Umlagerung erfolgen unter sofortiger Freigabe des Bromatoms so lange, bis dieses nach einer statistisch bestimmten Anzahl von Umwandlungen durch Bildung des beständigen Radikals endgültig der Reaktion entzogen wird[1]).

Mit diesen Annahmen ist die Unabhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Esterkonzentration, von der Lichtintensität und von der Bromkonzentration in Einklang.

Die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes wird durch die Wahrscheinlichkeit gegeben sein, mit der die verschieden grossen Quanten ein Brommolekül zum Zerfall bringen. Diese Wahrscheinlichkeit ist nach Tabelle 6, Punkt 7 (S. 28) für grünes Licht nur halb so gross wie für blaues.

Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute φ könnte auf der gleichen Ursache beruhen, doch spricht gegen diese an sich schon unwahrscheinliche Annahme unter anderem der Befund von Bruner und Krolikowski[2]), dass die Umlagerung der freien Säuren — freilich in wässeriger Lösung — zwischen 16° und 32° den Temperaturkoeffizienten 1 aufweist. Die Temperaturabhängigkeit dürfte daher praktisch ausschliesslich den Eigenschaften des Esters zuzuschreiben sein, der mit steigender Temperatur immer schwerer dazu neigt, das beständige Radikal zu bilden, durch das der Reaktion das

[1]) Es mag gezwungen erscheinen zur Erklärung der beobachteten Reaktionen sozusagen zwei Modifikationen einer unbekannten Zwischenverbindung einzuführen: das „Zwischenprodukt" und das „Radikal". Allein es bedeutet das Zwischenprodukt weiter nichts als eine Vorstufe des Radikals (ähnlich der Franckschen Quasimolekel) oder anders ausgedrückt: das Zwischenprodukt ist ein Zusammenstoss von *Br*-Atom und Ester, der länger dauert als ein normaler Zusammenstoss, während das Radikal erst die eigentliche Verbindung bedeuten soll.

[2]) Anz. d. Krak. Akad. d. Wiss., Reihe A, S. 192.

Bromatom entzogen wird; oder richtiger: mit steigender Temperatur wächst die Geschwindigkeit des Umlagerungsvorganges im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Reaktion, durch die das Bromatom durch Bildung eines Radikals ausser Kurs gesetzt wird.

Auch die Additionsreaktion gliedert sich in dieses Schema zwanglos ein, wenn man annimmt, dass das kurzlebige „Zwischenprodukt" beim Zusammenstoss mit einem Brommolekül Dibrombernsteinsäureester bildet. Hierbei wird das unbeständig gebundene Bromatom wieder frei, ebenso wie es ohne Zusammenstoss mit einer Br_2-Molekel freiwillig wieder abgespalten würde (dann allerdings unter Zurücklassung von Fumarester). Wegen der Kurzlebigkeit des Zwischenprodukts kann natürlich stets nur ein Bruchteil seiner unbeständigen Moleküle mit Brommolekülen zusammentreffen, ein Bruchteil, der unter anderem von der Konzentration der Brommolekeln abhängt. Dadurch ergibt sich die Proportionalität zwischen der Quantenausbeute α und der Bromkonzentration, sowie ihre Unabhängigkeit von der Esterkonzentration und der Lichtintensität. Die Zunahme von α mit wachsender Temperatur hat wiederum seinen Grund in den Eigenschaften des Esters, wobei allerdings in diesem Falle noch hinzukommt, dass auch das Zwischenprodukt temperaturabhängig sein muss. Nimmt dessen Lebensdauer mit steigender Temperatur ab[1]), so bedeutet dies, dass damit die Wahrscheinlichkeit sinkt, mit der das Zwischenprodukt auf eine Br_2-Molekel trifft. Dies kann der Grund sein, weshalb α weniger stark mit zunehmender Temperatur ansteigt als φ (vgl. Fig. 2, S. 13, und Fig. 4, S. 22).

Eine Folge, die sich notwendig an eine solche Erklärung des Additionsvorganges anschliesst, ist, dass die Summe $\alpha + \varphi$ bei festgelegter Temperatur konstant bleiben muss. Das scheint auch der Fall zu sein, doch kann man an den bisher angestellten Versuchen diese Folgerung nicht prüfen, weil die Fehler der termischen Analyse mit wachsender Addition ebenfalls grösser werden und dann Schwankungen der Summe $\alpha + \varphi$ von 10% wahrscheinlich sind. Das Verhältnis $\frac{\alpha}{\varphi}$ ist aber andererseits auch nicht grösser als $^1/_{10}$.

Die Erklärung der Bromaddition an Fumarester entspricht derjenigen bei Maleinester: auch hier bildet das Br-Atom mit dem Ester ein kurzlebiges Zwischenprodukt, das beim Zusammentreffen mit Br_2 ebenfalls Dibrombernsteinsäureester bilden kann. Findet diese Addition nicht statt, so zerfällt das Zwischenprodukt wieder, allerdings unter

[1]) Vgl. Eucken, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 436 (1923).

Rückbildung von Fumarester und nicht unter Umlagerung in Maleinester, wie es sein müsste, wenn die beiden Vorgänge vollständige Gegenstücke wären. Immerhin ist auch dieser Fall grundsätzlich denkbar, wie das Beispiel der Dimethylfumarsäure zeigt:

$$\begin{array}{c} CH_3C-CO_2H \\ \| \\ HO_2C-CCH_3. \end{array}$$

Diese fumaroide Verbindung wird nämlich in die malenoide Form, die Pyrocinchonsäure, bei Belichtung in Gegenwart von Brom umgelagert[1]). Die hier entgegengesetzt gerichtete Umwandlung hat ihren Grund darin, dass die im Vergleich zur Dimethylfumarsäure als solche sicher weniger stabile freie Pyrocinchonsäure sofort ihr inneres Anhedryd bildet

$$\begin{array}{l} CH_3C-CO \\ \quad \| \qquad \rangle O \\ CH_3C-CO, \end{array}$$

das natürlich nicht mehr in die Fumarform zurückfallen kann. Während also in unserem Falle die normale Fumarsäure aus dem Zwischenprodukt unverändert wieder hervorgeht (es sei denn, dass Br_2 addiert wird), wird bei der Dimethylfumarsäure die durch die Zwischenverbindung herbeigeführte Nachbarschaft der CO_2H-Gruppen durch H_2O-Verlust sofort fixiert und dadurch die Einwirkung des belichteten Broms der direkten Beobachtung zugängig.

Es bleibt noch die eigentümliche Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Fumaresterkonzentration zu deuten (vgl. Fig. 3, S. 14). Nach der angegebenen Erklärungsmöglichkeit der Bromaddition muss der Fumarester den Wert von φ drücken, denn er verbraucht ebenfalls Bromatome. Man sollte aber ein von vornherein beginnendes und mit der Fumaresterkonzentration immer stärker werdendes Sinken des Wertes von φ erwarten. In Wirklichkeit aber macht sich der Einfluss des Fumaresters derart auf φ bemerkbar, wie es in Fig. 7 schematisch skizziert ist. Bis etwa 15% Fumarester bleibt φ konstant, um bei höherer Fumaresterkonzentration stark abzunehmen.

Eine plausible Erklärung kann dafür schwer gegeben werden. Man könnte an eine Art Solvatation denken, indem die im Überschuss vorhandene Esterart für die in geringer Menge vorhandene einen Schutzmantel (Schwarmbildung) gegen das Brom bilden muss. Dadurch muss dann auch φ über ein längeres Fumaresterintervall konstant bleiben, wie es Fig. 7 zeigt. Ein Analogon zu dieser Schwarmbildung

[1]) Meyer-Jacobsohn, Lehrb. d. anorg. Chemie **2**, 432 (1913).

kann man wohl in der Tatsache erblicken, dass eine Tetrachlorkohlenstoff-Jodlösung beim Zusatz von wenig Maleinester die Farbe annimmt, die Jod im Maleinester gelöst aufweist. In der Tetrachlorkohlenstofflösung wandert offenbar nunmehr das Jod mit dem Ester zusammen. Ebenso könnte der Fumarester mit dem Maleinester zusammen wandern.

Fig. 7. Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Fumaresterkonzentration (schematische Darstellung). Abszisse: Prozent Fumarester bezogen auf den Gesamtester. Ordinate: φ in willkürlichen Einheiten.

Im allgemeinen sieht man aber, dass der gesamte experimentelle Befund durch Annahme photochemisch gebildeter *Br*-Atome seine Erklärung finden kann, sofern man nur eine Vernichtung der *Br*-Atome auf anderem Wege als durch Rückvereinigung zum Brommolekül annimmt.

Auch von theoretischer Seite wird die Annahme von *Br*-Atomen gestützt. Nach J. Franck[1]) entsteht bei Belichtung des Broms mit Licht der Wellenlängen $\lambda \leqq 510\ m\mu$ allein durch den Prozess der Lichtabsorption, also ohne nachfolgende Stösse, ein angeregtes und ein normales Bromatom. Freilich könnte man das angeregte *Br*-Atom für die Reaktion verantwortlich machen. Doch ist unwahrscheinlich, dass ein angeregtes *Br*-Atom Hunderte von Estermolekeln umlagern kann. Ausserdem macht die Bromaddition an die Äthylenderivate Stilben,

[1]) Nach einem Vortrag in der Faraday-Ges., Oxford, Okt. 1925; Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, **144** (1926).

Zimtsäure und α-Phenylzimtsäurenitril normale *Br*-Atome zur Erklärung des Additionsvorganges notwendig (die angeregten *Br*-Atome werden sehr bald ihre Energie verlieren) und es dürfte die Bromaddition an die Äthylenderivate Maleinester und Fumarester und damit auch die Umwandlung Maleinester $\rightarrow$ Fumarester auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein. Auch steht in Übereinstimmung mit der Franckschen Theorie, dass die Quantenausbeute für grünes Licht kleiner ist als für blaues Licht, weil nun nicht mehr der Lichtabsorptionsprozess allein zur Bildung zweier *Br*-Atome ausreicht.

Bevor wir uns der rechnerischen Behandlung der dargelegten Theorie zuwenden, möge noch ein Wort über das „Zwischenprodukt" und das „Radikal" gesagt werden.

Die zahlenmässige Gleichheit der Quantenausbeute α für die Bromaddition an beide Ester, sowie die gleiche Temperaturabhängigkeit von α in beiden Fällen, ferner die Tatsache, dass unter geeigneten Bedingungen sowohl die eine, als auch die andere Umlagerungsrichtung beobachtet werden kann, machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Zwischenprodukt die Form

$$\begin{array}{l} -CH-CO_2C_2H_5 \\ \quad | \\ BrCH-CO_2C_2H_5 \end{array}$$

besitzt, eine Annahme, die auch Berthoud schon gemacht hat[1]). Denn die beiden α-*C*-Atome sind nach Auflösung der doppelten Bindung in der Lage, um ihre gemeinsame Achse zu rotieren, wodurch die cis-trans-Isomerie aufgehoben und das Zwischenprodukt für Malein- und Fumarester identisch wird.

Wie aber ist jetzt das Radikal konstituiert?

Da das Zwischenprodukt als eine Vorstufe des Radikals aufzufassen ist (vgl. Fussnote S. 30), könnte ihm die gleiche Konstitution zugeschrieben werden, und der Unterschied lediglich durch die verschiedene Festigkeit bedingt sein, mit der das *Br*-Atom vom Ester festgehalten wird. Denkbar ist aber auch, dass eine Umgruppierung im Molekül eintritt, etwa folgender Art[2]):

$$\begin{array}{l} CH - CO \\ \;| \qquad\quad \rangle O \\ BrCH - C(OC_2H_5)_2 . \end{array}$$

Doch kann hierüber nichts ausgesagt werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, 174 (1926).

[2]) Vgl. Stoermer und Kirchner, Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, S. 1289.

Auch folgende Vorstellung, die auf eine frühere[1]) Deutungsweise zurückgreift, führt zum Ziele: Es lässt sich statt des „Zwischenprodukts“ ein „angeregter“ oder „reaktionsfähiger“ Ester setzen, der seine Entstehung dem Zusammentreffen mit einem Bromatom verdankt. Es würde jetzt das Br-Atom nicht vom Ester für kurze Zeit als Zwischenprodukt festgehalten werden, sondern seinen Weg fortsetzen, während das von ihm getroffene Estermolekül noch kurze Zeit nach dem Zusammenstoss im angeregten Zustand verbliebe, der die cis-trans-Umlagerung möglich macht, für Malein- und Fumarester identisch ist und daher gleich lange dauert. Alsdann kann das Radikal die vorhin dem „Zwischenprodukt“ zugeschriebene Konstitution besitzen, und die Vorstufe des Radikals ist überflüssig. Da jedoch in der Konstitutionsformel des Zwischenprodukts seine Eigenschaften zum Ausdruck kommen, soll auch fernerhin, um die Einheitlichkeit der Darstellung zu wahren, nur vom Zwischenprodukt die Rede sein.

II. Quantitative Betrachtungen.

Nachdem bisher gezeigt worden ist, wie sich qualitativ eine Deutung der beobachteten Reaktionen ermöglichen lässt, sollen im folgenden quantitative Betrachtungen angestellt werden.

Es ist die freie Weglänge eines Moleküls $L = \frac{\lambda^3}{1{\cdot}4\,\pi s^2}$, wenn s der Abstand der Mittelpunkte zweier im Stoss liegenden Moleküle ist und λ der mittlere Abstand der Moleküle oder λ^3 der Würfel, der durchschnittlich 1 Molekül enthält. Nun sind im Kubikzentimeter einer 1 mol. Lösung $6 \cdot 10^{20}$ Moleküle, und nimmt man s zu $2 \cdot 10^{-8}$ cm an, so ist $L = \frac{1}{6 \cdot 10^{20} \cdot 1{\cdot}4 \cdot 3{\cdot}1 \cdot 4 \cdot 10^{-16}} = 10^{-6}$ cm. Die Geschwindigkeit eines Brommoleküls ergibt sich aus $c = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$, wenn $M = 160$ das Molekulargewicht des Broms bedeutet, zu $c = 2 \cdot 10^4$ cm sec^{-1} für Zimmertemperatur. Da das Molekulargewicht des Esters 176 und das des Tetrachlorkohlenstoffs 154 ist, so haben auch diese Moleküle etwa die gleiche Geschwindigkeit. Die Zeit, die durchschnittlich verstreicht, bis sich in einer 1 mol. Lösung 2 Moleküle treffen, beträgt also $\frac{L}{c} = 5 \cdot 10^{-11}$ sec. Ist die Bromkonzentration $[Br_2] = \frac{1}{10}$, so beträgt die Zeit, bis ein bestimmtes Estermolekül auf irgendein Brommolekül stösst, $\frac{5 \cdot 10^{-11}}{10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-10}$ sec. Betrüge die Lebensdauer der Zwischen-

[1]) J. Eggert, loc. cit.; Physik. Zeitschr. **26**, 866 (1925).

verbindung von Bromatom und Ester auch $5 \cdot 10^{-10}$ sec, so würde im Durchschnitt jede Zwischenverbindungsmolekel auf 1 Brommolekel stossen. Nun trifft aber nur der Bruchteil $\frac{\alpha}{\alpha + \varphi}$ auf 1 Brommolekül. Die Lebensdauer des Zwischenprodukts ist also mindestens $\tau = \frac{\alpha}{\alpha + \varphi} \cdot 5 \cdot 10^{-10}$, d. i. bei 21°, wo $\alpha = 8$ und $\varphi = 300$ ist: $\tau = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-11}$ sec.

Aus der Tatsache, dass die Gesamtkonzentration des Reaktionsgemisches etwa gleich 8 ist, dass also etwa $8 \cdot 6 \cdot 10^{23}$ Moleküle im Liter sind[1], folgt, dass das Zwischenprodukt 2 bis 3 Zusammenstösse überdauert. Beide Werte bedeuten eine untere Grenze, da voraussichtlich nicht jeder Stoss des Zwischenprodukts mit Brom zur Reaktion führt, doch ist die Grössenordnung sehr wahrscheinlich und man darf darin wohl eine Stütze für die gegebene Deutung erblicken.

Auch die Art der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten scheint für die Deutung zu sprechen. Von etwa 21° C ab zeigt die Quantenausbeute α eine beträchtliche Änderung ihrer Grösse mit der Temperatur (siehe Fig. 4, S. 22). Ganz besonders aber wächst die Quantenausbeute φ von dieser Temperatur ab (siehe Fig. 2, S. 13). Das würde also heissen, dass die Lebensdauer der Zwischenverbindung $\left(\tau \sim \frac{\alpha}{\alpha + \varphi}\right)$ stark fällt (siehe S. 31). Während sie nämlich bei 18° noch um 10 % grösser ist als bei 21°, ist sie bei 24° schon 27 % kleiner als bei 21°[1]. Die Zwischenverbindung kommt also von etwa 21° ab mehr und mehr in einen ihr bei tieferer Temperatur fremden Zustand und es macht sich offenbar an dieser Stelle die Betätigung eines neuen Freiheitsgrades bemerkbar, was die eigenartige Temperaturfunktion der Quantenausbeuten φ und α plausibel macht.

Um zu wissen, ob die gemachte Deutung der Umlagerungs- und Additionsreaktion vom Standpunkt der chemischen Kinetik haltbar ist, müssen wir das wahrscheinliche Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen berechnen, die zwischen den vorhandenen bzw. angenommenen Molekeln denkbar sind.

Folgende Reaktionen können nebeneinander herlaufen:

(M = Maleinester, F = Fumarester, MBr = Radikal, MBr_2 = Dibrombernsteinsäureester.)

---

[1]) Vgl. Eucken, loc. cit.

a) $Br + Br = Br_2$.
b) $M + Br = F + Br$.
c) $M + Br = MBr$.
d) $MBr + MBr = MBr_2 + M$ oder $= 2M + Br_2$ oder $= (MBr)_2$.
e) $MBr + Br = MBr_2$ oder $= M + Br_2$.
f) $MBr + Br_2 = MBr_2 + Br$.
g) Eine Reaktion zwischen MBr und M ist vielleicht auch möglich, kann aber nur unbeständige Verbindungen liefern, die ähnlich den Fällen c), d), e), f) weiter reagieren würden.

Bei den Reaktionen d) und e) wird wahrscheinlich Fumarester entstehen, allein die dadurch gebildeten Fumarestermolekeln können im Verhältnis zu den nach b) gebildeten ihrer Zahl nach vernachlässigt werden. Die Additionsreaktion ist nicht mit aufgeführt worden, weil sie nur einen Spezialfall der Reaktion b) bedeutet. Die Br_2-Addition kommt ja dadurch zustande, dass sich zufällig eine Br_2-Molekel einfindet, während sich b) abspielt.

Die Möglichkeit f) ist gleichbedeutend mit dem Fortleben eines Br-Atoms. Aus dem Experiment geht hervor, dass sich diese Reaktion nur im untergeordneten Masse abspielen kann. Würde sie sich häufig abspielen, so müsste die Quantenausbeute α gross sein und im Falle, dass sie die einzige Reaktion des Radikals wäre, nur durch die sich gleichzeitig abspielende Reaktion a) ihre Grenze finden. Die Reaktion a) darf aber nicht merklich vor sich gehen (siehe S. 29); auch zeigt Fig. 5a (S. 23), die die Abhängigkeit der Quantenausbeute α von der Bromkonzentration $[Br_2]$ darstellt, dass die α-$[Br_2]$-Kurve direkt dem Koordinatennullpunkt zustrebt, d. h. dass pro absorbiertes $h\nu$ im Grenzfall kein Brommolekül praktisch addiert wird. Insbesondere müsste, wenn sich f) merkbar neben d) und e) abspielte, mit wachsender Br_2-Konzentration die Quantenausbeute φ mitwachsen, weil f) gleichbedeutend ist mit einer Verlängerung der Lebensdauer der Br-Atome. φ ist aber von $[Br_2]$ praktisch unabhängig. Es bleiben also die Reaktionen a) bis e), von denen die wichtigsten a), b) und c) sind.

Da die Quantenausbeuten φ und $\alpha_{\frac{n}{10}}$ bei bestimmter Temperatur und Änderung der anderen Versuchsvariablen konstant sind, muss sich die Reaktion b) schneller abspielen als a), weil sonst ein Teil der Br-Atome durch direkte Rückvereinigung dem Umlagerungs- und Additionsprozess verloren gehen würde. Ferner muss b) schneller verlaufen als c), weil sonst freie Br-Atome durch die Bildung des Radikals zu schnell ausser Kurs gesetzt würden, und zwar muss, da die Quantenausbeute φ bei $21^\circ = 300$ ist, jedes einzelne Br-Atom 150mal die

Reaktion b) ausführen, ehe es nach c) festgesetzt wird (unter der Voraussetzung, dass jedes absorbierte Quant 2 Br-Atome schafft).

Sollte das Radikal nur nach e) vernichtet werden, so muss b) 300mal schneller als c) verlaufen. Die Reaktion d) ist für sich nicht von Interesse, sondern nur im Hinblick auf die Reaktion e). Denn e) stellt einen Fall dar, in dem freie Brom-Atome vernichtet werden, so dass d) sich schneller abspielen muss als e), wenn beide Reaktionen nebeneinander herlaufen sollen. Anderenfalls würde sich ein Verlust von Bromatomen in einem Absinken der φ-Werte anzeigen müssen. Die Geschwindigkeit der Reaktion e) hängt aber von der Konzentration des Radikals MBr ab, und, da die Reaktion d) denkbar ist, muss sie bei der Konzentrationsbestimmung des Radikals berücksichtigt werden.

Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit b) und c) ist also mindestens $= 150:1$ und ist bestimmt durch die Maleinesterkonzentration $[M]$ und die Bromatomkonzentration $[Br]$. Da diese durch a) und c) bestimmt ist — e) soll zunächst vernachlässigt werden —, sollen diese beiden Fälle zuerst untersucht werden.

Die Frage lautet: Ist die wahrscheinliche Geschwindigkeit der Reaktion $M + Br = MBr$ wirklich sehr viel grösser als die der Reaktion $Br + Br = Br_2$?

Zur Beantwortung der Frage müssen wir die Konzentrationen $[Br]$ und $[M]$ kennen. Als erste werde die Bromatomkonzentration $[Br]$ errechnet.

Betrachtet sei ein Würfel von 1 cm³ Inhalt einer reinen Tetrachlorkohlenstoffbromlösung, dessen eine Fläche mit blauem Licht $\lambda = 436$ mμ mit der Intensität 1 HK belichtet wird unter vollständiger Absorption des Lichtes durch die Lösung. Die Rückvereinigungsgeschwindigkeit der Br-Atome ist $\frac{d\,Br_2}{dt} = k \cdot [Br]^2$.

Ist $[Br] = 1$, $dt = 1$ sec, und wird angenommen, dass jeder Zusammenstoss zwischen Br und Br zur Reaktion führt, so ist die Anzahl der Zusammenstösse gleich der Anzahl der gebildeten Br_2-Moleküle $= k$. Man erhält diese Grösse k also aus der freien Weglänge L für $[Br] = 1$ und der Geschwindigkeit der Bromatome. Die Geschwindigkeit eines Br-Atoms bei 18° ist $c = 3 \cdot 10^4$ cm sec^{-1}. Demnach treffen sich zwei Bromatome in $\frac{10^{-6}}{3 \cdot 10^4} = 3 \cdot 10^{-11}$ sec, da $L = 10^{-6}$ cm war (siehe S. 35); oder ein Br-Atom führt $3 \cdot 10^{10}$ Zusammenstösse pro Sekunde aus. Nun sind aber in 1 cm³ einer 1 norm. Br-Atomlösung $6 \cdot 10^{20}$ Atome, die Anzahl der überhaupt ausgeführten Zusammenstösse

beträgt also $3 \cdot 10^{10} \cdot 6 \cdot 10^{20} = k = 2 \cdot 10^{31}$ pro Sekunde. Es gilt also (für $dt = 1$ sec): $\frac{d Br_2}{dt} = 2 \cdot 10^{31} \cdot [Br]^2$. Blaues Licht ($\lambda = 436$ mμ) strahlt nun bei der Lichtintensität $J = 1$ HK in 1 Sekunde $2 \cdot 10^{14}$ Quanten auf 1 cm². Für Gleichgewicht gilt also $2 \cdot 10^{14} = 2 \cdot 10^{31} [Br]^2$, vorausgesetzt, dass jedes $h\nu$ absorbiert wird und ein Br_2 zum Zerfall bringt. Es ist also $[Br]^2 = 10^{-17}$ oder $[Br] = 3 \cdot 10^{-9}$ norm.

Die geringste untersuchte M-Esterkonzentration betrug $[M] = 10^{-1}$. Nun ist die Anzahl der zwischen zwei Stoffen stattfindenden Molekülzusammenstösse proportional dem Produkt ihrer Konzentrationen. Es ist also $\frac{[M] \cdot [Br]}{[Br] \cdot [Br]} = \frac{10^{-1}}{3 \cdot 10^{-9}} = 3 \cdot 10^7$ das Verhältnis der Zusammenstösse zwischen Br und M einerseits und Br und Br andererseits bei der bisher untersuchten grössten Verdünnung unter der Voraussetzung, dass nicht schon nach c) Br-Atome fortgenommen werden. Auch dann also, wenn erst jeder 10^5. Zusammenstoss zwischen Br und M zur Reaktion führt (MBr) sind die Versuchsfehler zu gross, als dass die direkte Rückvereinigung der Br-Atome zu Br_2 sich hätte bemerkbar machen können, denn dann beträgt das Verhältnis der wirksamen Zusammenstösse $3 \cdot 10^2$, d. h. bei jeder dreihundertsten Bildung vom MBr gehen zwei Br-Atome ohne Umlagerungen zu bewirken zugrunde, d. i. ein Verlust von 0·7%, der mittlere Versuchsfehler aber betrug 5½%.

In Wirklichkeit ist das Verhältnis $\frac{[M] \cdot [Br]}{[Br]^2} > 3 \cdot 10^7$, weil $[Br] < 3 \cdot 10^{-9}$ wegen des Br-addierenden M-Esters ist. In Gegenwart von M gilt: $-\frac{dBr}{dt} = 2k[Br]^2 + k'[M][Br]$[1]).

Nun soll zwischen M und Br erst jeder 10^5. Zusammenstoss reagieren, zwischen Br und Br aber jeder einzige ein Br_2-Molekül zurückbilden: $\frac{k'}{k} = 10^{-5}$, also:

$$-\frac{dBr}{dt} = k(2[Br]^2 + 10^{-5}[M] \cdot [Br]).$$

Nun ist $+\frac{dBr}{dt} = 4 \cdot 10^{14}$. Denn durch das Einstrahlen von $2 \cdot 10^{14}$ Quanten sollen ja $4 \cdot 10^{14}$ Br-Atome entstehen; somit gilt für Gleichgewicht:

---

[1]) Der Faktor 2 rührt daher, dass pro Zusammenstoss 2 Br-Atome vernichtet werden.

$$\frac{4 \cdot 10^{14}}{2 \cdot 10^{31}} = 2\,[Br]^2 + 10^{-5} \cdot [M] \cdot [Br]\,.$$

Setzt man noch die kleinste M-Ester-Konzentration ein: $[M] = 10^{-1}$, so erhält man

$[Br] = 2 \cdot 10^{-11}$ (wenn jeder 10^5. Stoss MBr bildet)
oder $[Br] = 2 \cdot 10^{-10}$ („ „ 10^6. „ „ „)
oder $[Br] = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$ („ „ 10^7. „ „ „).

Also erst, wenn jeder 10^6. Zusammenstoss zwischen M und Br zur Addition (MBr) führt, verringert sich die Br-Atomkonzentration um eine Zehnerpotenz (ohne M war $[Br] = 3 \cdot 10^{-9}$) und es ist: $\frac{[M]}{[Br]} = \frac{10^{-1}}{2 \cdot 10^{-10}} = 5 \cdot 10^8$, d. h. der durch Rückvereinigung eintretende Verlust an Br-Atomen beträgt $0{\cdot}4\,\%$, wenn nur jeder 10^6. Zusammenstoss zwischen M und Br das Radikal MBr liefert.

Ein Br-Atom soll 150 Umlagerungen hervorrufen. Da es nun erst beim 10^6. Zusammenstoss mit Maleinester als Radikal ausser Kurs gesetzt zu werden braucht, ergibt sich, dass auch nur jeder sechstausendste $\left(= \frac{10^6}{150}\right)$ Zusammenstoss zwischen Br-Atom und Maleinester Fumarester zu bilden braucht.

Der zu $0{\cdot}4\,\%$ errechnete Br-Atomverlust wird nun aber durch die Reaktion e) wesentlich grösser. Zu seiner Errechnung muss $[MBr]$, die Konzentration des Radikals, bekannt sein.

Die Konzentration $[MBr]$ ergibt sich folgendermassen: Unter der Annahme, dass jeder Zusammenstoss zwischen MBr und MBr zur Reaktion führt, aber nur jeder 10^6. zwischen M und Br, gilt,

$$\frac{dMBr}{dt} = k \cdot 10^{-6} \cdot [M] \cdot [Br] \quad \text{und} \quad -\frac{dMBr}{dt} = 2\,k\,[MBr]^2\,.$$

$$[MBr]^2 = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}\,[M] \cdot [Br]\,.$$

Für $[M] = 10^{-1}$ und $[Br] = 2 \cdot 10^{-10}$ gilt dann $[MBr] = 3 \cdot 10^{-9}$. (Die Reaktion e) ist bei der Errechnung von $[MBr]$ vernachlässigt.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Falles e) $MBr + Br = MBr_2$ ergibt sich also im Verhältnis zur Rückbildungsgeschwindigkeit von Br_2 aus $Br + Br$ zu $\frac{[MBr] \cdot [Br]}{[Br]^2} = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-10}} = 15$ unter der Voraussetzung, dass der Verlust an MBr und Br durch ihre Vereinigung sich nur unwesentlich in $[MBr]$ und $[Br]$ äussert. (Die Rechnung zeigt, dass diese Voraussetzung erfüllt ist.)

Dadurch, dass das Verhältnis $\frac{[MBr]}{[Br]} = 15$ bekannt ist, ist auch der Prozentsatz der freien *Br*-Atome gegeben, die der Reaktion b) verloren gehen (also ohne Umlagerung herbeizuführen). Denn es gilt

$$\frac{[MBr]}{[Br]} = \frac{[MBr]\cdot[MBr]}{[Br]\cdot[MBr]} = \frac{[MBr]\cdot[Br]}{[Br]\cdot[Br]} = 15\,.$$

Durch diese Gleichungen wird das Verhältnis der Zusammenstösse $MBr - MBr$ zu $Br - MBr$ und das der Zusammenstösse $MBr - Br$ zu $Br - Br$ bestimmt und zueinander in Beziehung gesetzt. Führt jeder Stoss zur Reaktion (oder sind wenigstens alle Stösse gleich wirksam), so kommen also auf 15 wirksame $MBr - MBr$-Stösse 1 $Br - MBr$-Stoss und $^1/_{15}$ $Br - Br$-Stoss oder nur 3% der freien Brom-Atome gehen zugrunde ohne *F*-Ester zu bilden unter der Annahme, dass erst jeder 10^6. Zusammenstoss zum Radikal *MBr* führt oder jeder sechstausendste zur Umlagerung. Ein Verlust an *Br*-Atomen von 3% ist einem gleichen Verlust der Quantenausbeute φ gleich. Dieser Verlust liegt aber noch innerhalb der Versuchsfelder, die im Mittel $5^1/_2\%$ betragen.

Endlich ist noch möglich, dass nur die Reaktion e) zur Vernichtung des Radikals *MBr* führt. ($MBr + Br = MBr_2$ oder $= M + Br_2$.) Denn auch in diesem Falle ist φ und α von der Lichtintensität J unabhängig, solange die Reaktion $Br + Br = Br_2$ noch nicht in den Vordergrund tritt. Rechnet man diesen einfacheren Fall durch in der angedeuteten Weise, so ergibt sich, dass nur jeder $5\cdot10^6$. Zusammenstoss zwischen Ester und *Br*-Atom zur Vernichtung des *Br*-Atoms, also zur Bildung des Radikals zu führen braucht oder jeder siebzehntausendste zur Bildung von Fumarester.

Es ergibt sich also eindeutig, dass nach den bisherigen Versuchen tatsächlich gewöhnliche freie *Br*-Atome die Urheber der beobachteten Reaktion sein können, sowohl für den Fall, dass die Radikale nur mit *Br*-Atomen reagieren als auch für den Fall, dass die Radikale untereinander und daneben mit *Br*-Atomen reagieren können.

Eine Annahme ist bisher mit Stillschweigen übergangen und das ist die unbedingte Forderung: es muss die Lebensdauer des Radikals *MBr* grösser sein als die Zeit, die von seiner Entstehung vergeht bis zum ersten Zusammentreffen mit noch einem Radikal oder *Br*-Atom. Diese Lebensdauer braucht unter den angenommenen Bedingungen nur höchstens 10^{-1} sec zu betragen, ist also auch in diesem extremen Fall durchaus nicht unwahrscheinlich.

Bei diesen Berechnungen ist vorausgesetzt worden, es soll jedes absorbierte Quant 2 *Br*-Atome schaffen. Abgesehen davon, dass diese Voraussetzung nicht im Einklang stehen kann mit der Abhängigkeit der Quantenausbeuten von der Farbe des eingestrahlten Lichtes, liegt sowieso die Annahme nahe, dass nur immer ein Bruchteil der Anzahl absorbierter Quanten zu selbständigen *Br*-Atomen führt, und zwar nicht nur, weil vielleicht nicht jedes angeregte Brommolekül auch zerfallen kann — besonders könnten Stösse zweiter Art den Zerfall verhindern —, sondern auch deshalb, weil die in Lösung entstehenden Bromatome sicherlich im ersten Augenblick räumlich nicht weit getrennt sein werden und dadurch ihre Rückvereinigung wahrscheinlicher ist als bei ihrer Entstehung im Gasraum.

Bei der Beantwortung der Frage jedes wievielte absorbierte Quant mindestens zum Entstehen zweier selbständiger *Br*-Atome führen muss, damit der untersuchte extremste Versuch noch seine Erklärung durch *Br*-Atome finden kann, ergibt sich, dass der 10^7. Teil aller absorbierten Quanten ausreicht. Freilich muss unter dieser Voraussetzung die Lebensdauer des Radikals etwa 1 Minute betragen, aber das Ergebnis zeigt wiederum die Möglichkeit der gegebenen Theorie.

Da sich aus den Rechnungen ergibt, dass prinzipiell die Quantenausbeute um mehrere Zehnerpotenzen grösser sein könnte als sie gefunden wird, kann über ihre Temperaturabhängigkeit nicht mehr ausgesagt werden, als es schon getan ist. Ob das Verhältnis der Geschwindigkeit der Umlagerungsreaktion zur Geschwindigkeit der Radikalbildung dadurch wächst, dass der Zähler zunimmt, oder der Nenner abnimmt oder beides zusammen eintritt, bleibt ganz offen.

Die Berechnungen können selbstverständlich keinen Anspruch auf strenge Gültigkeit ergeben, denn Moleküldurchmesser, der den Molekülen in Lösung zur Verfügung stehende freie Raum usw. sind keine genau bekannten Grössen, die verschiedene Geschwindigkeit der Moleküle und Radikale ist nicht berücksichtigt und anderes mehr, vielmehr haben sie nur orientierenden Charakter. Immerhin wird durch die Betrachtungen einwandfrei bewiesen, dass die Reaktionen: Maleinester + Br_2 + $h\nu$ → Fumarester, und: Malein- oder Fumarester + Br_2 + $h\nu$ → Dibrombernsteinsäureester durch Einwirkung von *Br*-Atomen, die durch Zerfall der lichtabsorbierenden Brommoleküle gebildet werden, ihre Erklärung finden können.

III. Möglichkeiten zur Prüfung der dargelegten Theorie.

Wenn *Br*-Atome Urheber der beobachteten Reaktionen sind, so müssen auch thermisch gebildete *Br*-Atome die Reaktion auslösen und es müssten Dunkelversuche, bei denen Maleinester und Brom längere Zeit zusammen stehen gelassen werden, ebenfalls Bildung von Fumarester zeigen. Doch zeigt die Rechnung, dass erst nach 10^9 Jahren eine messbare Umlagerung eingetreten sein kann. Es ist jedoch nicht möglich, mit Hilfe der thermischen Analyse nachzuprüfen, ob sich wirklich kein Fumarester bildet, wenn man Maleinester mit Brom tagelang stehen lässt, weil die gewöhnliche chemische Bromaddition im Dunkeln dafür zu gross ist. Diese normale chemische Bromaddition hat also gewiss nicht ihre Ursache in *Br*-Atomen.

Ein Weg zur experimentellen Prüfung, ob die beobachteten photochemischen Reaktionen durch Bromatome hervorgerufen werden, ergibt sich, wenn bei einer Tetrachlorkohlenstoffverdünnung des Esters, bei der sich ein Verdünnungseffekt schon bemerkbar macht (das scheint für Fumarester bald unter $[F] = 10^{-1}$ einzutreten), die Versuche sich noch einigermassen reproduzieren lassen sollten. Weil sich jetzt die Rückvereinigung der *Br*-Atome bemerkbar macht, muss von nun ab die Quantenausbeute abhängig sein von der Lichtintensität.

Eine andere Folge der Annahme, dass Bromatome die Umlagerung herbeiführen, ist die notwendige Konstanz des Quotienten $\frac{\alpha_{n\,10}}{\varphi}$ für eine bestimmte Temperatur, einerlei mit welcher Wellenlänge das Brom belichtet wird, sofern sich überhaupt nur die Reaktion abspielt, wie es sich für grünes und blaues Licht hat bestätigen lassen.

Auch muss die Umlagerungsreaktion aussetzen oder zum mindesten in einer ganz anderen Grössenordnung verlaufen, wenn das wirksame Licht eine Wellenlänge hat, die zu gross ist, als dass die Energie eines Lichtquants zur Spaltung des Brommoleküls in die Atome ausreicht.

Versuche, Bromatome auf anderem Wege herzustellen sind im Gang.

IV. Vergleich der Ergebnisse mit den Befunden von Berthoud und Mitarbeitern.

Es lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Photobromierung von Malein- und Fumarester durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen: $\frac{d\,M\,Br_2}{dt} = k \cdot J \cdot [Br_2]$.

Demgegenüber finden Berthoud und Mitarbeiter bei der photochemischen Bromierung von Stilben, Zimtsäure und (mit Einschränkungen) α-Phenylzimtsäurenitril: $\frac{dABr_2}{dt} = k \cdot \sqrt{J}[Br_2]$, wobei ABr_2 unserem MBr_2 entspricht. In unserem Falle ist also die erste Potenz der Lichtintensität, im anderen Falle die Quadratwurzel aus der Lichtintensität massgebend.

Hätte die Quadratwurzel ihre Ursache in der praktisch für die Bromatomkonzentration massgebenden Rückvereinigung der Br-Atome, müsste die Br_2-Additionsgeschwindigkeit von der Akzeptorkonzentration abhängig sein. Aus dem entgegengesetzten Befund und der Tatsache, dass die Quantenausbeute die Grössenordnung 10 hat, ist mit Notwendigkeit zu folgern, dass die Radikale ABr Berthouds sich vom Radikal MBr wesentlich in ihrer Reaktionsfähigkeit mit Br_2 unterscheiden. Denn während im Falle des Stilbens usw. die Radikale reagieren müssen nach: $ABr + Br_2 = ABr_2 + Br$, reagiert das Radikal MBr mit Br_2 unmerklich langsam im Verhältnis zur Geschwindigkeit, mit der die Radikale untereinander oder mit Br-Atomen reagieren. Oder anders ausgedrückt: Für Stilben usw. kommt zur Bildung des Br_2-Additionsproduktes praktisch ausschliesslich die Reaktion $ABr + Br_2 = ABr_2 + Br$ in Frage, während ein unbeständiges Zwischenprodukt keine massgebende Rolle spielt. Umgekehrt kommt zur Bildung des Br_2-Additionsproduktes an Malein- oder Fumarester die Reaktion $MBr + Br_2 = MBr_2 + Br$ praktisch nicht in Frage, während im Sinne der dargelegten Anschauungen ein unbeständiges Zwischenprodukt von kurzer Lebensdauer die ausschlaggebende Rolle spielen muss.

Diese Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit der Radikalreaktionen mag auf den ersten Blick sehr befremdend erscheinen. Allein bedenkt man, dass in den von Berthoud und Mitarbeitern untersuchten Ätylenderivaten 1 und 2 H-Atome durch den Phenylrest ersetzt sind, so kommt in der Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeiten nur die bekannte Tatsache zum Ausdruck, dass der negative Phenylrest ihm benachbarte Valenzen beansprucht, derart, dass beim α-Phenylzimtsäurenitril die Reaktion $ABr + Br_2 = ABr_2 + Br$ schon rückläufig wird.

Aus der Tatsache allein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Photobromierung von Fumar- und Maleinester dargestellt wird durch die Beziehung $\frac{dMBr_2}{dt} = k \cdot J \cdot [Br_2]$, wobei die Quantenausbeute die Grössenordnung 10 hat, folgt rechnerisch einerseits die Notwendigkeit

eines unbeständigen Zwischenproduktes von Br-Atom und Ester und andererseits eines Radikals, durch welches das Br-Atom ausser Kurs gesetzt wird. Denn sobald für die Vernichtung der Br-Atome die Rückvereinigung in Frage kommt, und wenn auch diese Vernichtung über einen Umweg erfolgt (wie z. B. über ein Radikal), tritt in der Reaktionsgeschwindigkeit der Ausdruck $\sqrt{J}$ auf, auch wenn die Radikale reagieren nach: $2\,ABr = ABr_2 + A$; freilich ist das Glied mit $\sqrt{J}$ für diesen Fall zu vernachlässigen, solange die Quantenausbeute nahe 1 ist.

Doch dürfte es nicht recht befriedigend sein, eine solche Theorie allein auf Grund der Photobromierungsreaktion aufzustellen. Es ist als ein glücklicher Zufall anzusehen, dass im Falle des Maleinesters das unbeständige Zwischenprodukt wenigstens seine Spuren zurücklässt in Gestalt von Fumarester, denn dessen Entstehen macht ein unbeständiges Zwischenprodukt ganz unumgänglich (vergleiche S. 35). Unbewiesen bleibt allerdings, ob dieses Zwischenprodukt dasselbe ist, das zur Dibrombernsteinsäure führt, doch kann man das wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen.

Darüber hinaus aber dürfte der Fall des Malein- und Fumaresters Licht werfen auf die Verschiedenheit der Angaben, die sich in der Literatur über Photobromierungen finden. Denn nur in günstigen Fällen wird eine Reaktion praktisch nur in der einen oder anderen Weise verlaufen, vielmehr wird meist in den Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeiten ein Glied mit J und daneben ein Glied mit $\sqrt{J}$ auftreten (ebenso neben dem Glied mit $[Br_2]$ ein solches mit $[Br_2]^2$ und $[Br_2]^0$) und von den Versuchsbedingungen wird es abhängen, welcher Ausdruck dominiert, wodurch die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten sehr vermehrt wird.

D. Quecksilbersalze als photochemische Sensibilisatoren.

Es soll die Tatsache nicht unerwähnt bleiben, dass Brom nicht allein einen photochemischen Sensibilisator der Reaktion: Maleinester $+ h\nu \rightarrow$ Fumarester darstellt.

Merkuribromid, Merkuronitrat und Merkuroperchlorat bewährten sich als ausgezeichnete Sensibilisatoren für wässerige Lösungen.

Wird in einer wässerigen Lösung von Maleinsäuredimethylester (der Methylester ist im Gegensatz zum Äthylester etwas wasserlöslich) sehr wenig dieser Salze aufgelöst (mit einem geringen Zusatz von HNO_3

bzw. $HClO_4$, um die Hydrolyse der Merkurosalze zu vermeiden) und dieses Gemisch in einem Quarzreagenzglas vor die Quecksilberlampe gehalten, so fallen nach einigen Sekunden die Nadeln des festen, schwer löslichen Fumarsäuredimethylesters aus, während längeres Erwärmen der Ester-Quecksilbersalzlösung keine Bildung von Fumarester zur Folge hat. Da eine einfache wässerige Lösung des Maleinsäuredimethylesters auch nach Zusatz von HNO_3 bzw. $HClO_4$ im Licht der Quarzlampe diese Umwandlung nicht zeigt, sind diese Quecksilbersalze ausgesprochene photochemische Sensibilisatoren der Reaktion Maleinester $+ h\nu \rightarrow$ Fumarester. Bei hinreichend langer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht geht freilich auch ohne Quecksilbersalze eine Umwandlung vor sich. Doch hat die Quantenausbeute dann eine ganz andere Grössenordnung (< 1)[1].

Leider werden sie durch Komplexbildung für die Umlagerungsreaktion unbrauchbar. So durch Zusatz anderer Salze oder durch Benutzung von organischen Lösungsmitteln (dass es sich um Komplexbildung handelt, zeigen die Spektrophotogramme). Analog finden Bruner und Krolikowski, dass eine wässerige Brommaleinsäurelösung durch KBr-Zusatz ihre Lichtempfindlichkeit verliert (KBr_x?).

Wahrscheinlich handelt es sich auch bei dieser photochemischen Reaktion um Bruchstücke der Quecksilbersalze, die durch Absorption eines Lichtquants entstehen und die Umlagerung Maleinester $\rightarrow$ Fumarester bewirken. Da sich die Merkurisalze $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $Hg(CN)_2$, $HgCl_2$ als photochemisch unwirksam erwiesen, HgJ_2 aber eine geringe Wirkung zeigte, liegt der Gedanke nahe (siedender Maleinester wird durch Jod quantitativ umgelagert), dass im ultravioletten Licht Halogenatome abgespalten werden, durch die die Umwandlung herbeigeführt wird. Die Frage nach den Bruchstücken der beiden wasserlöslichen Merkurosalze, die untersucht wurden, kann schwer beantwortet werden (statt Hg_2X_2 vielleicht das Radikal $-HgX$?).

Zusammenfassung.

1. Es wird die Untersuchung über die photochemische Sensibilisationsreaktion: Maleinester $+ Br_2 + h\nu \rightarrow$ Fumarester nach Verfeinerung der Untersuchungsmethode wieder aufgenommen.

Ergebnisse: Die Quantenausbeute φ, d. i. die Zahl der pro absorbiertes $h\nu$ in Fumarester umgelagerten Maleinestermolekeln, ist unabhängig von der Verdünnung des Maleinesters durch Tetrachlorkohlen-

[1] Vgl. E. Warburg, Ber. d. Preuss. Akad. 1912, S. 960.

stoff, unabhängig von der Lichtintensität und von der Bromkonzentration, abhängig jedoch von der Temperatur und der Wellenlänge des absorbierten Lichtes, siehe Teilzusammenfassung S. 17.

2. Es wird die photochemische Sensibilisationsreaktion: Malein- oder Fumarester $+ Br_2 + h\nu \rightarrow$ Dibrombernsteinsäureester untersucht.

Ergebnisse: Die Quantenausbeute α, d. i. die Zahl der pro absorbiertes $h\nu$ von Malein- oder Fumarester addierten Brommolekeln, ist unabhängig von der Verdünnung des Esters durch Tetrachlorkohlenstoff und von der Lichtintensität, abhängig jedoch von der Bromkonzentration, der Temperatur und der Wellenlänge des absorbierten Lichtes, siehe Teilzusammenfassung S. 27.

3. Gestützt auf die Arbeiten von Bodenstein und Lütkemeyer über die photochemische Bildung von Bromwasserstoff sowie von Berthoud und Mitarbeitern über die photochemische Bromierung von Stilben, Zimtsäure und α-Phenylzimtsäurenitril, deren Erklärung die Annahme freier Bromatome notwendig macht, wird eine Deutung der beobachteten Reaktionen gegeben und durch kinetische Betrachtungen erhärtet.

Deutung: Ein absorbiertes Lichtquant schafft zwei Bromatome. Jedes dieser Bromatome sucht sich am Malein- oder Fumarester unter Bildung eines Radikals festzusetzen (siehe S. 29). Die meisten Zusammenstösse von Bromatomen und Malein- oder Fumarester sind jedoch nutzlos und nur ein statistisch bestimmter Bruchteil aller Zusammenstösse führt zur Bildung des Radikals. Die gebildeten Radikale werden sich gegenseitig (oder auch mit Bromatomen) absättigen (z. B. unter Bildung von Dibrombernsteinsäureester), woraus sich ergibt, dass ihre Lebensdauer höchstens 10^{-2} bis 10^{-1} sec zu betragen braucht. Aber auch die zunächst nutzlos genannten Zusammenstösse sind nicht ganz erfolglos, vielmehr verweilt das Bromatom eine Zeitlang (mindestens 10^{-11} bis 10^{-10} sec) am Malein- oder Fumarester (siehe S. 35—36). Trifft dieses kurzlebige Zwischenprodukt (siehe S. 30) vor seinem freiwilligen Zerfall (in *F*-Ester und Bromatom) auf ein Brommolekül, so wird das Brommolekül addiert unter Bildung von Dibrombernsteinsäureester und Freigabe des Bromatoms (vgl. S. 31); wird kein Brommolekül getroffen — und das ist wegen der geringen Lebensdauer die grosse Mehrzahl der Fälle —, so lässt das kurzlebige Zwischenprodukt bei seinem Zerfall immer Fumarester zurück, auch wenn es aus Maleinester gebildet worden war (siehe S. 30 und S. 32). Dieser Vorgang wiederholt sich, bis das Bromatom unter Bildung des Radikals festgesetzt wird.

Unter vereinfachten kinetischen Annahmen angestellte quantitative Betrachtungen zeigen in jeder Beziehung die Möglichkeit einer solchen Erklärungsweise. Es ergibt sich, dass die Versuche, bei denen die Esterkonzentration schon extrem klein war (10^{-1} mol.), selbst dann noch auf die angegebene Weise ihre Erklärung finden können, wenn erst jeder sechstausendste Zusammenstoss eines *Br*-Atoms mit Ester zum Zwischenprodukt — im Falle des Maleinesters also zur Umlagerung — führt, oder was dasselbe ist, wenn erst jeder 10^6. Zusammenstoss zum Radikal führt.

4. Es werden die Ergebnisse den von Berthoud und Mitarbeitern an Stilben, Zimtsäure, α-Phenylzimtsäurenitril gemachten Befunden gegenübergestellt (S. 44—45).

5. Es werden neue photochemische Sensibilisatoren der Umlagerungsreaktion angegeben: Merkuribromid, Merkuronitrat, Merkuroperchlorat in wässeriger Lösung (siehe S. 45—46).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1923 bis August 1925 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt, und ich möchte nicht verfehlen, Herrn Professor Dr. Bodenstein dafür meinen Dank auszusprechen, dass ich die Hilfsmittel seines Instituts in vollem Umfange geniessen durfte.

Auch ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Eggert, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt ist, für die Anregungen und Ratschläge, mit denen er mich unterstützte, aufrichtig zu danken. Ebenso habe ich Herrn Dr. Noddack für seine bereitwillige Unterstützung zu danken.

Zur Ausführung der vorliegenden Arbeit stellte uns die Notgemeinschaft für deutsche Wissenschaft in grosszügiger Weise ihre Mittel zur Verfügung.

Zur Erkenntnis der sogenannten Pervanadinsäure.

Von

Julius Meyer und Anton Pawletta.

(Aus der anorgan. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Breslau.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 26.)

Einleitung.

Im Jahre 1847 hatte Barreswil[1]) beobachtet, dass Vanadinsäure und ihre Salze mit Wasserstoffperoxyd rote Lösungen geben. Werther stellte 1861 fest[2]), dass Lösungen von vanadinsauren Alkalien durch Wasserstoffperoxyd auf Zusatz von Säuren rotbraun gefärbt werden. Diese sehr auffallende Rotbraunfärbung angesäuerter Vanadinsäurelösungen durch H_2O_2 hat seit jener Zeit als sehr empfindliche Probe auf Vanadin und gelegentlich auch auf Wasserstoffperoxyd eine gewisse analytische Rolle gespielt. Weniger beachtet wurde aber eine weitere Feststellung Wellers[3]), dass diese charakteristische Rotbraunfärbung durch überschüssiges Wasserstoffperoxyd wieder zum Verschwinden gebracht wird.

Nachdem es Scheuer[4]) 1898 gelungen war, aus der rotbraunen sauren Lösung Salze vom Typus $MeVO_4$ zu gewinnen, nahm man an, dass in der rotbraunen sauren Lösung eine „Übervanadinsäure" oder „Pervanadinsäure" von der Formel HVO_4 enthalten sei, obwohl sie niemals in freiem Zustande dargestellt und isoliert worden ist. Da diesen Folgerungen bisher niemals widersprochen ist, so hat die sogenannte Pervanadinsäure HVO_4 Eingang in die chemische Literatur gefunden.

Indessen liessen schon einige Reagenzglasversuche erhebliche Zweifel an der Richtigkeit der Formel „HVO_4" auftauchen. Schon der auffallende Farbwechsel vom hellen Gelb der pervanadinsauren Salze auf Zusatz von Mineralsäuren zum lebhaften Rotbraun der freien

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [3] **20**, 364 (1847).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **83**, 195 (1861).
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. **15**, 2593 (1882).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 284 (1898).

„Pervanadinsäure“ zeigte, dass nicht die einfachen Beziehungen zwischen Salz und Säure vorliegen können, wie sie z. B. Pissarjewski[1] durch die Gleichung wiedergibt:

$$2\,NaVO_4 + H_2SO_4 = 2\,HVO_4 + Na_2SO_4.$$

Denn bekanntlich ist ja die Änderung der Farbe eines Systems das augenfällige Zeichen einer Änderung der Konstitution einer oder mehrerer Komponenten im System, wie das klassische Beispiel der Chromate und Chromsäure zeigt.

Man sollte ferner erwarten, dass eine so schwache Säure wie die Pervanadinsäure[2] aus ihren Salzen durch eine äquivalente Säuremenge vollständig in Freiheit gesetzt wird. Indessen erscheint der für die Pervanadinsäure charakteristische rotbraune Farbton in seiner stärksten Intensität erst bei einem erheblichen Überschusse an Säure, etwa bei dem Verhältnis $V : H_2SO_4 = 1 : 9$. Bei Anwendung äquivalenter Säuremengen auf die pervanadinsauren Salze erhält man hingegen Lösungen von ebenfalls gelber Farbe, die erst nach Zusatz von steigenden Säuremengen allmählich rotbraun wird. Wir werden im Laufe dieser Untersuchung noch mehrere wichtige Gründe für die Unzulänglichkeit der Formel HVO_4 für die sogenannte Pervanadinsäure beibringen.

Durch diese Ungewissheit sahen wir uns in das Jahr 1861 zurückversetzt, in dem der eine Entdecker der vorliegenden Reaktion dieselbe als „unerquicklich“ bezeichnete, weil „man über ihren chemischen Vorgang noch gänzlich im Dunkeln tappte“.

Teil I.

Versuche zur Aufklärung der rotbraunen „Pervanadinsäure“.

Zur Klärung der Frage, welche Verbindung denn nun eigentlich in den rotbraunen „Pervanadinsäure“-Lösungen vorliegt, haben wir zahlreiche Reagenzglasversuche durchgeführt und konnten zunächst einmal feststellen, dass die Rotfärbung der angesäuerten Vanadinsäurelösung auf Zusatz von H_2O_2 in mehreren Abstufungen vorkommt. Das System [Isopolyvanadinsäure[3] + H_2O_2] oder [Isopolyvanadate + H_2O_2] wies eine nur schwache Rotfärbung auf; eine stärkere zeigte das System [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2 + Essigsäure] oder [Vanadate + H_2O_2 + Essigsäure]; die lebhafteste aber das System [Isopolyvanadin-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 173 (1903).

[2] Ephraim, Anorgan. Chemie, I. Aufl., S. 394.

[3] Über die „Isopolyvanadinsäure“ vgl. Abschnitt IV.

säure + H_2O_2 + Mineralsäure] oder [Vanadate + H_2O_2 + Mineralsäure]. Das war eine Feststellung, die den Vorgängern wohl entgangen war, die aber schliesslich nur eine Analogie zur Überchromsäure bildete, die im System [CrO_3 + H_2O_2] oder [Chromat + H_2O_2 + Mineralsäure] intensiv Azurblau, im System [Isopolychromate + H_2O_2] aber als Mischung von Blau und Rot mit violetter Farbe auftritt. Auch die an sich sehr wichtige Beobachtung, die sich in der Literatur zum ersten Male im Jahre 1912[1]) vorfindet, dass das fünfwertige Vanadin in saurer Lösung durch H_2O_2 zu vierwertigem V reduziert werden kann, trug eher zur Trübung als zur Klärung der aufgeworfenen Konstitutionsfragen bei. Denn dieser Parallelismus zwischen Vanadin und Chrom erhärtete scheinbar noch die Beweisgründe für die Existenz einer Pervanadinsäure HVO_4, deren Annahme durch die Existenz der blauen $HCrO_5$ unwillkürlich beeinflusst wird.

Eine neue Versuchsreihe bestätigte die interessante und bisher kaum beachtete Beobachtung Wellers, dass ein gewisser Überschuss an H_2O_2 sich für die Erzeugung der lebhaftesten Rotfärbung als schädlich erwies und eine Aufhellung der Färbung nach Gelb hin bewirkte. Die Rotfärbung kehrt hier beim Verdünnen mit Wasser nicht zurück, wohl aber bei Zusatz von Mineralsäure. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, mindestens zwei Verbindungen in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxydkonzentration anzunehmen, eine rote und eine gelbe. Es wurde nun von einer genauen Festlegung der Mengenverhältnisse $V:H_2O_2:H_2SO_4$ für das Farbmaximum Klarheit erhofft. Jedoch störte hierbei ganz empfindlich eine eigentümliche, zunächst ganz willkürlich erscheinende Verzögerung im Auftreten der maximalen Rotfärbung. Aber gerade die systematische Verfolgung dieser zeitlichen Abhängigkeit der Rotfärbung gab den Fingerzeig zur Entwirrung des Knotens.

Schon vorher war uns die allmähliche Aufhellung einer mit Mineralsäure versetzten Vanadat- oder Isopolyvanadinsäurelösung von Sattgelb nach einem sehr blassen Gelb aufgefallen. Es lag nun der Gedanke nahe, dass zwischen beiden Zeitreaktionen und somit auch zwischen der blassgelben, peroxydfreien und der roten, peroxydhaltigen Vanadinsäurelösung eine nähere Beziehung bestehen könnte. Der erste darauf bezügliche Versuch bestätigte diese Vermutung: Die mineralsaure Isopolyvanadinsäurelösung, der zum Verblassen Zeit gelassen ist, gibt auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd augenblicklich die maxi-

[1]) J. R. Cain und J. C. Hostetter, Amer. Journ. Chem. Soc. 34, 274 (1912).

male Rotfärbung, wohingegen eine gleichzeitig mit H_2O_2 und H_2SO_4 versetzte Isopolyvanadinsäurelösung den gleichen roten Farbton erst nach gewisser Zeit erreicht. Völlig zweifelsfrei wurden diese grundlegenden Beziehungen durch kolorimetrische Versuche nachgewiesen.

Die kolorimetrischen Versuche wurden in graduierten Kolorimeterröhren mit eingeschliffenen Glasstopfen von 20 cm³ Inhalt und mit Kubikmillimetereinteilung vorgenommen, die in den chemischen Laboratorien der Technik viel gebraucht werden[1]) und die in diesem Falle ein genaueres Vergleichen der Farbtöne gestatten, als z. B. das Kolorimeter nach Wolff[2]). Eine Lösung, die in 12 cm³ 1 cm³ 0·05 mol. NH_4VO_4-Lösung enthält, verblasst auf Zusatz von 2 cm³ 2 norm. Schwefelsäure in etwa 90 Sekunden, so dass ihr Farbton von einer gleich zusammengesetzten Vergleichslösung ausreichenden Alters nicht mehr zu unterscheiden ist. Die gleiche Zeit zur Erreichung der maximalen Rotfärbung braucht eine Lösung aus denselben Mengen der angegebenen Komponenten, die bei demselben Gesamtvolumen noch dazu 2 cm³ 0·1 mol. H_2O_2-Lösung enthält, sofern die Schwefelsäure gleichzeitig mit dem Wasserstoffperoxyd hinzugegeben wird. Als rote Vergleichslösung dient die gleiche Lösung, die man genügend Zeit, also mindestens 90 Sekunden, sich selbst überlassen hatte. Der in Abhängigkeit von der Zeit erreichte Einwirkungsgrad der Säure und damit der Grad des Verblassens ist also auch massgebend für die Lebhaftigkeit der Rotfärbung, und die maximale Blassfärbung der Vanadinsäurelösung ist die Grundlage und Vorbedingung für die maximale Rotfärbung in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd. Nur Mineralsäuren sind zur weitestgehenden Entfärbung der sattgelben Isopolyvanadinsäurelösungen und damit auch zur Erzeugung des Farbmaximaximums befähigt. Schwache Säuren[3]) geben unter sonst gleichen Bedingungen eine deutlich schwächere Rötung, weil sie auch nur eine wesentlich geringere Abschwächung des Sattgelb bedingen. Diese neuaufgefundenen Zusammenhänge brachten uns auf den richtigen Weg. Eine erfolgreiche Aufklärung der sogenannten Pervanadinsäure setzt demnach die Beantwortung der Frage voraus: Welche Reaktion liegt der Umwandlung der sattgelben Isopolyvanadinsäurelösung in eine blassgelbe Lösung nach Zusatz von Mineralsäure zugrunde?

---

[1]) Vgl. z. B. Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 10 Aufl. (1918), S. 96.

[2]) Vgl. z. B. Roth, Physikalisch-chemische Übungen, 3. Aufl. (1921), S. 115.

[3]) Werther schrieb der schwachen Essigsäure dieselbe Wirkung wie den starken Mineralsäuren zu; möglicherweise ist er zu dieser Anschauung dadurch gekommen, dass sein Wasserstoffperoxydpräparat nicht mineralsäurefrei war.

Es lag der Gedanke nahe, dass die Aufhellung der sattgelben Isopolyvanadinsäurelösung auf Zusatz starker Säuren einer Salzbildung entsprechen könnte, bei der das fünfwertige Vanadin allerdings die Rolle des Kations übernehmen müsste. Die Stellung des Vanadins im natürlichen System der Elemente lässt einen derartigen amphoteren Charakter der Vanadinsäure durchaus zu. Denn wenn auch beim rechtsstehenden Chrom in der sechswertigen Verbindungsstufe die Kationfunktion nur andeutungsweise bekannt ist, so zeigt sich doch das linksstehende Titan in seiner höchsten Wertigkeitsstufe auch als deutliche Base. Vanadin als Mittelglied zwischen *Cr* und *Ti* sollte daher durchaus befähigt sein, mit sehr starken Säuren auch Vanadansalze zu bilden. Tatsächlich liegen auch Anhaltspunkte für die Fähigkeit der Vanadinsäure zur Bildung von Vanadansalzen vor. So erwies sich unsere Vermutung der Kationfunktion des fünfwertigen Vanadins insofern als richtig, als z. B. bei einem qualitativen Vorversuche ein Gemisch von Schwefel- und Vanadinsäure eine deutliche Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber der Summe der beiden Einzelleitfähigkeiten der Komponenten aufwies. Dass in diesen sauren Lösungen des fünfwertigen Vanadins tatsächlich Vanadansalze vorliegen, zeigten dann Überführungsversuche, bei denen sich das Vanadin im Katholyten anreicherte. Auf eine ausführliche Wiedergabe dieser Versuche verzichten wir, da bereits Düllberg[1]) ähnliche Untersuchungen mit gleichem Ergebnisse angestellt hat.

Während sich aber Düllberg mit qualitativen Leitfähigkeitsmessungen begnügte, war es uns darum zu tun, durch titrimetrische Untersuchung des Systems [Isopolyvanadinsäure + Schwefelsäure] mit elektrischer Leitfähigkeit als Indikator genau festzustellen, ob durch systematische Änderungen im untersuchten System ein Beispiel für eine der bekannten Neutralisationskurven aufgefunden werden konnte. Hierdurch wären dann auch Anhaltspunkte für die Formulierung der peroxydierten rotbraunen Lösung gegeben worden.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in der üblichen Weise nach dem Wechselstromverfahren unter Beachtung der im „Kohlrausch-Holborn“ gegebenen Vorschriften bei 25° durchgeführt.

Tabelle 1 enthält die bei steigendem Zusatz von Schwefelsäure zu Isopolyvanadinsäurelösungen erhaltenen Werte für die spezifische Leitfähigkeit der Gemische, und zwar wurden hierbei 100 cm³ einer 0·02 norm. Isopolyvanadinsäurelösung in neun Stufen mit 0 bis 100 cm³

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 129 (1903).

einer 0·2 norm. Schwefelsäurelösung versetzt und zur Ausschaltung des Einflusses der Verdünnung dann jedesmal auf dasselbe Volumen von 200 cm³ gebracht. Das Verhältnis $V : \frac{1}{2} H_2SO_4$ stieg also von 1 : 0 bis 1 : 10. Unter Normalität der Vanadinsäurelösungen ist hier die Anzahl der Grammatome $V (= 51$ g), bzw. $\frac{1}{2} V_2O_5$ (= 91 g) im Liter zu verstehen. Zur Messung wurden von diesen Lösungen stets nur so grosse Mengen verwendet, als zur ausreichenden Füllung der Leitfähigkeitsgefässe notwendig waren. Der Rest der Lösungen wurde zur Kontrolle und für später zu beschreibende Versuche in Kolben mit paraffinierten Korken im Thermostaten aufbewahrt.

Tabelle 1 (siehe Fig. 1). **Beeinflussung der Isopolyvanadinsäure durch Schwefelsäure.**

Laufende Nummer	Kubikzentimeter 0·2 norm. H_2SO_4	Normalität der Lösung in bezug auf H_2SO_4	Verhältnis $V : \frac{H_2SO_4}{2}$	Spezifische Leitfähigkeit einer Schwefelsäure von der in c angegebenen Normalität	Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten (Kurve I)	Gemessene spezifische Endleitfähigkeit des Gemisches (Kurve II)	Differenz g—h	Farbe der Lösung nach Ablauf der Zeitreaktion
a	b	c	d	e	g	h	i	k
1	0	0	1 : 0	—	0·000956	0·000956	—	sattgelb
2	5	0·005	1 : 0·5	0·001806	0·002762	0·002030	0·000732	Gelbfärbung nimmt ab
3	10	0·01	1 : 1	0·003362	0·004318	0·003024	0·001294	do.
4	20	0·02	1 : 2	0·006209	0·007165	0·004786	0·002379	do.
5	30	0·03	1 : 3	0·008795	0·009751	0·006634	0·003117	fast blassgelb
6	35	0·035	1 : 3·5	0·01004	0·010996	0·007778	0·003218	blassgelb
7	40	0·04	1 : 4	0·01127	0·012226	0·008939	0·003287	„
8	70	0·07	1 : 7	0·01843	0·019386	0·01604	0·003346	„
9	100	0·1	1 : 10	0·02523	0·026186	0·02278	0·003406	„

1. Die Zeitreaktion dieses Systems enthält Tabelle 2.
2. (Zu Spalte h) Unter „Endleitfähigkeit" ist der nach Ablauf der Zeitreaktion erhaltene Wert zu verstehen.
3. Spezifische Leitfähigkeit einer 0·01 norm. Isopolyvanadinsäurelösung ist 0·000956.

In Fig. 1 bringen wir die graphische Auswertung der Tabelle 1. Die Abszisse gibt die Anzahl der Kubikzentimeter 0·2 norm. H_2SO_4 (Spalte b), bzw. das Verhältnis $V : \frac{1}{2} H_2SO_4$ (Spalte d) und die Ordi-

nate die gefundenen spezifischen Endleitfähigkeitswerte des Säuregemisches (Spalte h) wieder. Man ersieht, dass der Verlauf der zugehörigen Kurve I unstetig ist, indem nach einem flachen Anstieg bis etwa zum Punkte $V: \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1:3$ ein steilerer Kurvenast ansetzt. Der besseren Verdeutlichung dieser Verhältnisse dient noch die Kurve II, die aus den spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten (Spalte e) additiv berechnet ist und einen stetigen Verlauf nimmt. Der Abstand der zu gleichen Abszissen gehörenden Ordinatenabschnitte (Spalte i)

Fig. 1.

wächst erheblich bis Punkt 5, um sich von da an nur noch unwesentlich zu ändern. Diese Änderung erlaubt nur eine Erklärung im Sinne eines Neutralisationsvorganges, der bei etwa $V: \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1:3$ beendet ist. Fände nämlich zwischen Vanadin- und Schwefelsäure keine Salzbildung, sondern nur eine gegenseitige Beeinflussung des Dissoziationsgrades statt, dann könnte der Unterschied zwischen beobachteter und berechneter Leitfähigkeit nur wesentlich geringer sein und müsste zudem im umgekehrten Sinne, d. h. proportional der Säurekonzentration, und zwar augenblicklich, zunehmen.

Unterstützt wird diese aus dem Gange der Leitfähigkeitskurven gezogene Schlussfolgerung noch durch einen kolorimetrischen Vergleich

des Grades der bekannten Farbaufhellung (Spalte k) in Abhängigkeit von der Konzentration der jeweils zugesetzten Schwefelsäure: Der sattgelbe Farbton der Isopolyvanadinsäure nimmt bis Punkt 5 rapide ab, um dann kaum merklich bis etwa Punkt 6 zum hellsten Blassgelb abzuklingen.

Vor der Feststellung einer Formel soll noch der zeitliche Ablauf der Reaktion des Systems [Isopolyvanadinsäure + Schwefelsäure] näher betrachtet werden. Zunächst einige Bemerkungen über die hierbei befolgte Messtechnik. Die Zeit wurde auf einer in 0·2 Sekunden eingeteilten Stoppuhr abgelesen. Das Durchmischen der Lösung musste sehr rasch erfolgen, weil gerade in den ersten Sekunden nach dem Vermischen der Schwefel- und der Vanadinsäurelösung die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderung am grössten ist. Deshalb wurden die Lösungen aus einem im Thermostaten temperiert gehaltenen Vorratsgefäss in besondere Kölbchen hineinpipettiert und dann durch rasches Zusammengiessen und energisches Schütteln gemischt. Die hierzu notwendige Zeit bis zur ersten Ablesung auf der Brückenwalze konnte nicht unter 40 Sekunden herabgedrückt werden. Daher machen die erhaltenen Werte keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit. Auch war eine Berechnung der Reaktionsordnung aus diesen Messungen wegen der nicht ausreichenden Genauigkeit nicht möglich. Immerhin konnten wir in die rein chemischen Beziehungen Einblick erhalten. Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Fig. 2 wiedergegeben. Die Kurven I bis VII entsprechen den Lösungen 2 bis 9, mit Ausnahme der Lösung 6, der Tabelle 1, in welcher die Endwerte nach Ablauf der Änderung der Leitfähigkeitswerte enthalten waren. Die Kurven der Fig. 2 geben den Anstieg der Leitfähigkeitsunterschiede zwischen der additiv errechneten Leitfähigkeit der Komponenten als Anfangswert und der jeweils als Funktion der Zeit durch Brückenablesung gefundenen Leitfähigkeit des Gemisches als Endwert wieder. Dabei ändert sich die Konzentration der Schwefelsäure von Kurve I bis VII von $V : \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1 : 0{\cdot}5$ bis $1 : 10$. Die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitsänderung nimmt in jeder Kurve mit der Zeit ab. Von Kurve zu Kurve steigt die Geschwindigkeit mit der Säurekonzentration, dem Massenwirkungsgesetz entsprechend. Hingegen geht die zeitliche Dauer, mit der der Endzustand in den verschiedenen Lösungen erreicht wird, merkwürdigerweise durch ein Maximum hindurch, das durch Kurve IV wiedergegeben ist. Diese auffallende Erscheinung hängt wohl damit zusammen, dass die der Zeitreaktion zugrunde liegende chemische Zu-

standsänderung mehrere Stufen durchläuft, und dass die letzten am schwierigsten und daher in um so längerer Zeit durchlaufen werden. Jede stärkere Säurekonzentration verursacht eine weitergehende und darum länger dauernde Umwandlung, die durch die nächstschwächere Konzentration nicht mehr erreichbar ist. Nach Erreichung des Maxi-

Fig. 2.

mums muss dann wieder ein deutlicher Zusammenhang zwischen Säurekonzentration und Reaktionsdauer zur Geltung kommen, was tatsächlich auch der Fall ist. Das erwähnte Maximum liegt nun wieder bei dem Konzentrationsverhältnis $V : \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1:3$, was besagen will, dass dasselbe zur Einstellung des Endzustandes der Reaktion zwischen Isopolyvanadinsäure und Schwefelsäure ausreichend und not-

wendig ist. Fig. 2 macht auch den rapiden Anstieg der Leitfähigkeitsdifferenzen bis Kurvenpunkt IV und die bedeutend geringeren bei noch stärkerer Säurekonzentration deutlich.

Die den charakteristischen Punkt $V : \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1 : 3$ auszeichnenden Reaktionszustände finden eine ausreichende Erklärung durch Annahme zweier Vorgänge, die einander überlagern:

1. eine Hydratisierung der Isopolyvanadinsäure zu Vanadinoxytrihydroxyd $VO(OH)_3$ und
2. eine gleichzeitige Neutralisation des letzteren durch die Mineralsäure.

Zu 1: Die Aufspaltung des komplizierten Moleküls der Isopolyvanadinsäure in die einfachen Bausteine $VO(OH)_3 = H_3VO_4$, die im freien Zustande nicht existenzfähig zu sein scheinen, ist aus der Zeitreaktion und aus der Farbaufhellung erkennbar. Das Molekularverhältnis $V : \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1 : 3$ weist auf die Entstehung eines Trihydroxyds hin. Folgende Reaktionsgleichung gibt also den geschilderten Hydratisierungsvorgang wieder:

$$(xV_2O_5 \cdot yH_2O) + (3x - y)H_2O = 2xVO(OH)_3$$

sattgelbe Isopolyvanadinsäure blassgelbes Trihydroxyd.

Die angebliche Düllbergsche Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ zerfällt demnach nach der Gleichung:

$$H_4V_6O_{17} \rightarrow 3\,V_2O_5 \cdot 2\,H_2O + H_2O = 6\,H_3VO_4 .$$

Die bisher angewendete Bezeichnung „Isopolyvanadinsäure“ ist wegen des amphoteren Charakters des fünfwertigen Vanadins nicht eindeutig genug. Trotzdem ist dieser Name hier beibehalten worden, weil eine indifferente Bezeichnung, wie z. B. „kondensiertes Vanadinhydroxyd“, schwer verständlich sein würde.

Zu 2.: Mit der Hydratisierung hält gleichen Schritt die Neutralisation des entstehenden Trihydroxyds, die also augenblicklich und in demselben Masse erfolgt, in dem die kondensierte Vanadinsäuremolekel aufgespalten wird. Die notwendigen Säureäquivalente bedingen folgende Reaktionsgleichung:

$$2\,VO(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 = (VO)_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O .$$

Die Hydratisierung und Neutralisation des $VO(OH)_3$ durch andere Mineralsäuren wird wahrscheinlich in entsprechender Weise verlaufen. Wir wollen die unter der Einwirkung der starken Säuren entstehenden Produkte ganz allgemein als „Vanadansalze“ bezeichnen und durch die

allgemeine Formel VOX_3 ausdrücken, wo X ein einwertiger Säurerest ist.

Die Überdeckung der beiden Reaktionen macht es verständlich, dass der Neutralisationspunkt nicht wie in typischen Fällen durch tiefere Lage zwischen zwei steil aufsteigenden Kurvenästen sich abhebt, sondern hier sehr hoch, ja selbst über dem Anfangspunkt der Neutralisationskurve (Fig. 1) liegt. Die sehr beträchtliche Vermehrung der Ionen und dadurch der Leitfähigkeit durch den Hydratisierungsvorgang kann nämlich durch die Neutralisation, welche Ionenzahl und Leitfähigkeit wieder vermindert, nicht aufgehoben werden. Die Existenz eines freien Vanadinhydroxyds $VO(OH)_3$ vorausgesetzt, würde der Anfangspunkt der Kurven bedeutend höher zu liegen kommen, wodurch der unstetige Kurvenverlauf und der Neutralisationsendpunkt noch deutlicher hervortreten würde.

Auch aus dem Grunde ist kein typischer, sondern ein verschleierter Kurvenverlauf zu erwarten, weil die Isopolyvanadinsäure trotz ihres amphoteren Charakters mehr zur Anionfunktion herüber neigt und wie ihr Name schon sagt, gegen Indikatoren sauer zu reagieren vermag. Deshalb wird auch noch jenseits des Punktes $V : X = 1 : 3$ ein gewisser Hydrolysenbetrag im Sinne der Gleichung:

$$2\,VOX_3 + 6\,H_2O = 2\,VO(OH)_3 + 6\,HX\,,$$

durch weiteren Säurezusatz zurückgedrängt, was ja auch mit den Leitfähigkeitswerten und der etwas nachhinkenden Aufhellung bis etwa zum Punkte $V : X = 1 : 3{\cdot}5$ im Einklang steht.

Die Tatsache, dass das fünfwertige Vanadin auch als Kation fungieren kann, erweist sich als fruchtbar für die Klärung verschiedener bisher schwer verständlicher Reaktionen. Zunächst lassen sich alle Beobachtungen[1]) über die Aufhellung der Farbe der „Vanadinsäure“ durch Mineralsäure erklären, indem dabei eben schwach gelb gefärbte Vanadansalze gebildet werden. Ferner wird verständlich, warum aus einem Alkalivanadat, etwa vom Metatypus, sich bei Zusatz von Essigsäure ein Isopolyvanadat bildet, nicht aber auf Zusatz von überschüssiger Mineralsäure. Letztere wird bei ausreichender Einwirkungsdauer die zunächst freigemachte Isopolyvanadinsäure in ein Vanadansalz VOX_3 überführten, wozu die schwache Essigsäure nicht imstande ist. Die Löslichkeit des V_2O_5 in starken Säuren findet ebenfalls ihre Begründung in der Bildung von Vanadansalzen.

Für die Fähigkeit der Vanadinsäure, als Base aufzutreten, spricht

---

[1]) Z. B. Auger, Compt. rend. **173**, 306 (1911).

vielleicht auch noch die Existenz von Produkten, die man beim Abrauchen von Vanadinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhält, und denen in der älteren Literatur die Zusammensetzung $V_2O_5 \cdot 2\,SO_3$ und $V_2O_5 \cdot 3\,SO_3 = (VO)_2(SO_4)_3$ gegeben wird. Es sind blassgelbe Produkte. Vielleicht können zu den Vanadansalzen auch die Verbindungen $VOCl_3$ und $VOBr_3$ gerechnet werden, die durch Wasser leicht und weitgehend hydrolysiert werden.

Es ist zu erwarten, dass die Vanadinsäure vor allem mit den „salzstarken“ Säuren Salze bilden wird, und tatsächlich konnten wir mit Leichtigkeit durch Abrauchen von frischgefälltem V_2O_5 mit der „salzstarken“ Überchlorsäure Produkte erhalten, die wir als Vanadanperchlorate ansprechen. Es handelt sich um kleine gelbrote, warzenförmig angeordnete Kristallaggregate, die in Wasser ausserordentlich löslich sind.

Nachdem im vorhergehenden die Beziehungen zwischen der rotbraunen sogenannten Pervanadinsäure und der hellgelben VOX_3-Lösung durch farbliche und zeitliche Zusammenhänge klargestellt worden waren, schien es uns von Bedeutung einmal festzustellen, inwieweit eine Übereinstimmung auch durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen werden konnte. Es ist überraschend, warum Pissarjewski der doch sonst mit Vorliebe Leitfähigkeitsmessungen angewendet hat, diese nicht auch zur Klärung der vorliegenden Fragen herangezogen hat. Er wäre wohl sonst kaum zu seinen irrtümlichen Auffassungen gelangt.

Es ist notwendig, zuerst einige Bemerkungen über die Technik der Leitfähigkeitsmessungen in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd und über die Art und Grösse der Beeinflussung gleichzeitig vorhandener Elektrolyte vorauszuschicken. Als Ausgangsmaterial durfte nur ein möglichst reines, elektrolytfreies Perhydrol von Merck-Darmstadt („absolut säurefrei“) dienen, das nach Bedarf mit Leitfähigkeitswasser verdünnt wurde. Die spezifische Leitfähigkeit des Perhydrols mit einem H_2O_2-Gehalt von ungefähr 8 bis 9 Mol/Liter ist von R. A. Joyner[1]) zu 6 bis $7 \cdot 10^{-6}$ bestimmt worden. Das hier angewendete Perhydrol gleicher Herkunft wies keine so hohe Reinheit auf, obwohl mehr als eine Probe aus verschiedenen Vorratsflaschen untersucht wurde. Da aber meist nur sehr geringe H_2O_2-Konzentrationen in Frage kamen, war unser Präparat auch ausreichend, zumal es auch nicht gelang, durch Vakuumdestillation eine bessere Leitfähigkeit ohne erhebliche Einbusse an H_2O_2 im Destillat zu erzielen. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Ab-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **77**, 103 (1912).

nahme des Elektrolytgehaltes und damit die Brauchbarkeit mit zunehmender Verdünnung durch Leitfähigkeitswasser:

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit
1 : 0	$3{\cdot}06 \cdot 10^{-5}$
1 : 10	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$
1 : 100	$2{\cdot}93 \cdot 10^{-6}$
1 : 200	$2{\cdot}63 \cdot 10^{-6}$
1 : 1000	$2{\cdot}34 \cdot 10^{-6}$

Als unbrauchbar erwies sich dagegen Mercks „Perhydrol", Spezialsorte für die Tropen, konserviert nach D. R. P. Nr. 216263, das nicht in Paraffin, sondern in gewöhnlichen Flaschen geliefert wird zum etwa gleichen Preise wie das Perhydrol „absolut säurefrei". Die von uns untersuchte Probe hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $2{\cdot}18 \cdot 10^{-4}$, die bei der Verdünnung nur verhältnismässig sehr langsam abnahm. Durch Vakuumdestillation gelang keine wesentliche Verbesserung. Beide Erscheinungen dürften wohl auf die Konservierungsmittel (Barbitursäure?) zurückzuführen sein. Ein drittes Perhydrolpräparat von der Firma „Elektrochemische Werke München, Dr. Adolf Pietzsch & Co., Höllriegelskreuth", das zu sehr wohlfeilem Preise geliefert wird, erwies sich für unsere Zwecke als völlig unbrauchbar. Auf Zusatz von Bariumchloridlösung fiel ein mehr als deutlicher Niederschlag aus, und die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa = 2{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$ und $3{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$ ist schon von der Grössenordnung einer etwa 0·01 norm. H_2SO_4. Durch Vakuumdestillation liess sich dieses Präparat etwas verbessern.

Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich katalytisch bei der Berührung mit Platin. Daher haben Calvert[1]) und Joyner[2]) bei den Leitfähigkeitsmessungen des H_2O_2 in alkalischer und neutraler Lösung sich verzinnter Eisenblechelektroden bedient. Der störenden katalytischen H_2O_2-Zersetzung suchten wir in ähnlicher Weise vorzubeugen. Es wurden Leitfähigkeitsgefässe nach Art der Ostwaldschen unter Verwendung von Elektroden aus gewalztem, reinstem Zinn angefertigt. Aber da Zeitreaktionen zu messen waren, die ein längeres Verweilen der Elektroden in dem Elektrolytengemisch notwendig machten, so litt ihr blankes Aussehen, weil offenbar der Säuregehalt des Systems

$$[V_2O_5 + H_2O_2] \text{ oder } [V_2O_5 + H_2O_2 + H_2SO_4]$$

lösend auf das Zinn einwirkte. Dadurch musste sich natürlich die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 513 (1901).

[2]) Loc. cit.

Kapazität des Gefässes dauernd ändern und die Zuverlässigkeit der Messungsergebnisse beeinträchtigt werden. Auch das Verkleben der Metall- und Glasteile der Elektroden mit Schellack oder mit Marineleim (ein Einschmelzen des Zinns in die Glasteile war wegen des niedrigen Schmelzpunktes des *Sn* nicht möglich) erwies sich nicht als ganz einwandfrei, indem sich die zu untersuchende Lösung oft verfärbte und wohl aus den Elektroden Verunreinigungen aufnahm. Wie überdies schon von den genannten Forschern festgestellt worden ist, ist das Tonminimum bei Verwendung von Zinnelektroden erheblich schlechter abzuhören als bei Anwendung von Platinelektroden. Es kam dann noch etwas hinzu, das zur gänzlichen Verwerfung der Zinnelektroden führte. Vanadinsäure hat u. a. auch eine starke katalytische Einwirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, mit der selbst bei Verwendung von Zinnelektroden gerechnet werden muss. Im Laufe der Untersuchung erwies sich sogar die durch das Platin geförderte katalytische Zersetzung des H_2O_2 als ein sehr schätzenswerter Vorteil. Es handelte sich in dieser Arbeit oft um die zeitliche Verfolgung der Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration, ohne dass diese durch Neuansetzen von Lösungen willkürlich hergestellt werden durfte. Während nun der gewünschte Zersetzungsprozess des H_2O_2 bei den hier angewendeten *V*-Konzentrationen erst im Laufe von mehreren Tagen bei grossem Einsatz von H_2O_2 beendet ist, wurde durch Anwendung von Platinelektroden seine Dauer auf wenige Stunden verkürzt, was die Messungen ausserordentlich erleichterte und zuverlässig machte.

Ein Ansatz von Sauerstoffbläschen an den Elektroden, durch welchen eine Verwaschung oder auch eine Verschiebung des Tonminimums verursacht wird, liess sich durch gelegentliches leichtes Bewegen des Leitfähigkeitsgefässes beseitigen. Eine ständige Kontrolle des H_2O_2-Gehaltes der untersuchten Lösung wurde durch Titration gegen 0·1 norm. $KMnO_4$-Lösung in etwa 0·5 norm. bis 1 norm. H_2SO_4 durchgeführt, indem hierzu ein ausreichender Teil der untersuchten Lösung abpipettiert wurde.

Wenn man Wasserstoffperoxyd wegen seiner geringen Eigenleitfähigkeit, die von der des reinen Wassers nicht sehr abweicht, praktisch als Nichtelektrolyt betrachtet, so müsste man auf ein Gemisch von H_2O_2 mit einem Elektrolyten in bezug auf die Leitfähigkeit die Gesetze eines Systems [Elektrolyt + Nichtelektrolyt] anwenden können. In einem solchen beobachtet man, dass keine der Komponenten eine Veränderung erleidet, bis etwa auf eine unbedeutende Verringerung der Leitfähigkeit, die man auf eine vergrösserte Reibung der Ionen zurück-

führt. So wird z. B. durch Zusatz von Zuckerlösung die Leitfähigkeit eines Elektrolyten etwas herabgesetzt. Aber für H_2O_2 treffen die Richtlinien nicht zu. Zwar sollte bei stärkeren Konzentrationen die hohe Dichte[1]) auch eine stärkere Ionenreibung und damit eine Verminderung der Leitfähigkeit bewirken, aber die hohe Dielektrizitätskonstante (84·7 bei 18° C in 45·9 %iger wässeriger Lösung)[2]), die noch höher als die des Wassers (80) ist, lässt eigentlich eine Steigerung der Leitfähigkeit erwarten. Nun liegen die Verhältnisse hier aber verwickelter, da das H_2O_2 an dem chemischen Lösungszustand eines Elektrolyten in verschiedenartiger Weise teilnimmt, wobei hierin die selbstverständlichen, mit einem Wechsel der Wertigkeitsstufe verbundenen Leitfähigkeitsänderungen (z. B. $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$, $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{II}$) nicht in Betracht zu ziehen sind. Bei Einwirkung von H_2O_2 auf Basen ist eine auffallende Abnahme der Konzentration der leichtbeweglichen OH-Ionen bis zu etwa 60 % gegenüber derjenigen ohne H_2O_2 festzustellen[3]). Bei neutralen sauerstoffhaltigen Salzen (KNO_3, $KClO_3$, $NaNO_3$) hat Calvert eine geringere Abnahme der Leitfähigkeit um 1·2 % bis 3·6 % nachgewiesen, die ihm unverständlich blieb. Eine ausserordentliche Leitfähigkeitszunahme wird in einem späteren Abschnitt aufgezeigt und ausführlich erörtert werden. Um den Einfluss des H_2O_2 auf Säuren zu prüfen, wurden hier Gemische von H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH in bezug auf ihre Leitfähigkeit mit und ohne H_2O_2-Zusatz unter Einhaltung derselben Säurekonzentration untersucht. Es war kein Unterschied zwischen den jedesmal zusammengehörenden Werten festzustellen. Wenn die rote Lösung also einer „Pervanadinsäure HVO_4" entsprechen würde, dann müssten die Leitfähigkeitswerte eines Gemisches [$HVO_4 + H_2SO_4$] wesentlich grösser sein als die additiv errechneten Werte der Ausgangskomponenten [Isopolyvanadinsäure + $H_2SO_4 + H_2O_2$], aus denen sich die rote Lösung bildet. Hierbei wäre dann nur noch ein verhältnismässig unerheblicher Korrekturwert für die gegenseitige Dissoziationsbeeinflussung von „HVO_4" und H_2SO_4 anzubringen. Da man aber die Leitfähigkeit der „HVO_4" infolge ihres weitgehenden Hydratisierungs- und darum auch Ionisationszustandes mit einem bedeutend höheren Werte ansetzen müsste als die der weniger hydratisierten Isopolyvanadinsäure, und da der Zusatz von H_2O_2, wie eben gezeigt wurde, auf die Leitfähigkeit von Säuren keinen Einfluss ausübt, so würde der abzuziehende Korrekturwert bei weitem durch die Zunahme aufgewogen

[1]) Brühl, Berl. Ber. **28**, 2847 (1895).
[2]) Calvert, Ann. d. Physik [4] **1**, 483 (1900).
[3]) Bredig und Calvert, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 622 (1901).

werden. Die experimentelle Prüfung ergab nun folgendes: 10 cm³ 0·01 norm. Isopolyvanadinsäurelösung wurden mit je 5 cm³ 0·2 norm. H_2SO_4 und mit wechselnden Mengen 0·05 mol. H_2O_2-Lösung versetzt und mit Leitfähigkeitswasser auf jedesmal dasselbe Volumen von 20 cm³ aufgefüllt. Die Konzentrationen waren demnach jedesmal folgende: $V = 0{\cdot}005$ norm., $H_2SO_4 = 0{\cdot}05$ norm., $V : \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1:10$; $V : H_2O_2$ war wechselnd von $1:0$ bis $1:1{\cdot}2$. Vor dem H_2O_2-Zusatz ist die Beendigung der Reaktion zwischen Isopolyvanadinsäure und Schwefelsäure jedesmal ausreichend berücksichtigt worden.

	$V:H_2O_2$	Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$	Farbe der Lösung
Gemessen:	1 : 0	0·01234	blassgelb
	1 : 0·16	0·01232	Rötung beginnend
	1 : 0·32	0·01227	„ zunehmend
	1 : 0·65	0·01227	„ am stärksten
	1 : 0·8	0·01241	„ abnehmend
	1 : 1·2	0·01262	„ „
Berechnet:	1 : 0	0·01423 (aus $\varkappa$ für 0·05 norm. H_2SO_4 = 0·01370 und $\varkappa$ für 0·005 norm. Isopolyvanadinsäure = 0·000532).	

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, dass die rote Lösung nicht einmal den additiv berechneten Wert von 0·01423 erreicht, geschweige denn, wie die Existenz einer „HVO_4“ verlangen würde, diesen theoretischen Wert übersteigt. Vielmehr bleibt die Leitfähigkeit etwa 13 bis 14 % unter der berechneten, etwa auf der Höhe der blassgelben H_2O_2-freien Lösung. Da sich in dieser Lösung die Verbindung VOX_3 gebildet hat, so sind auch auf diesem Wege die Beziehungen der roten Lösung zu der Kationfunktion des fünfwertigen Vanadins gegeben. Bei dem Vergleich der $\varkappa$-Werte fällt das Herabsinken derselben bis $V : H_2O_2 = 1:0{\cdot}65$ und dann ein Ansteigen auf. Wie die Zusammenstellung der Farbe der Lösungen zeigt, ist letzteres mit einem Verschwinden der Rotfärbung verknüpft. Diese sind deshalb hier, wo es sich um die „rote HVO_4“ handelt, von der Betrachtung auszuschliessen. Erst später kann auf diesen schon wiederholt erwähnten schädlichen Überschuss von H_2O_2 eingegangen werden. Dagegen interessiert mehr die Abnahme der Leitfähigkeit in der roten Lösung gegenüber der blassgelben um etwa 0·6 %. Auch Calvert hat die gleiche Feststellung bei neutralen Salzen von Sauerstoffsäuren gemacht. Er fand diese Ta-

sache unerklärlich, da Wasserstoffperoxyd in dieser Weise sonst nur bei Basen und alkalisch reagierenden Salzen reagiert. Auch dieses übereinstimmende Verhalten dürfte eine weitere Stütze für den Salzcharakter der rotbraunen Verbindung darstellen.

Für die weitere Abgrenzung einer Formel für die der Rotbraunfärbung zugrunde liegende Verbindung war die Feststellung des hierzu notwendigen Peroxydsauerstoffes oder des Verhältnisses $V : H_2O_2$ notwendig. Auch hier leisteten die eingangs erwähnten Kolorimeterröhren ausgezeichnete Dienste. Durch Ausprobieren eines ausreichenden Verhältnisses $V : \frac{1}{2} H_2SO_4$ und unter Berücksichtigung der Zeitreaktion wurde eine maximale Vergleichsrotfärbung mit einer zureichenden H_2O_2-Menge hergestellt. Dann wurden unter Beachtung der Zeitreaktion Lösungen mit gleichem V- und H_2SO_4-Gehalt (1 cm³ 0·05 norm. V und 4 cm³ 2 norm. H_2SO_4), aber mit wechselnden H_2O_2-Konzentrationen dargestellt und das Flüssigkeitsvolumen aller Gemische jedesmal durch Zusatz von H_2O auf 15 cm³ gebracht. Es ergab sich hieraus das für die maximale Rotfärbung notwendige Konzentrationsverhältnis $V : H_2O_2$ zu 1 : 1·012 und 1 : 0·946. Zur Steigerung der Genauigkeit wurden dann noch grössere Lösungsmengen in Bechergläsern angesetzt und Proben hiervon in die Kolorimeterröhren abgefüllt. Hierbei ergab sich das Verhältnis $V : H_2O_2 = 1 : 1{\cdot}025$, $1 : 0{\cdot}984$ und $1 : 0{\cdot}975$.

Nachdem so bewiesen war, dass das Maximum der Rotfärbung beim Verhältnis $V : H_2O_2 = 1 : 1$ eintritt, war noch die Art der Bindung des Peroxydsauerstoffs in dem Molekül VOX_3 von Interesse. Man unterscheidet zwei Arten der durch Wasserstoffperoxyd erzeugbaren „Perverbindungen“: die „unechten“, die das H_2O_2 in loser Bindung (z. B. als Kristallperoxyd in Vertretung des Kristallwassers) enthalten, und die „echten“. Letztere gliedern sich in solche, deren Hydroxylgruppen teilweise oder sämtlich durch die Perhydroxylgruppe OOH ersetzt sind, und in die sogenannten „Peroxydsäuren“[1], z. B. die elektrolytisch gewonnene Perschwefelsäure, d. h. Derivate des Wasserstoffperoxyds, in dem beide Wasserstoffatome durch Säurereste ersetzt sind. Schon die Empfindlichkeit der Farbreaktion und die Intensität der Färbung machen die Annahme einer „lockeren Bindung“ des H_2O_2 unwahrscheinlich und weisen auf enge, unmittelbare Beziehungen zwischen H_2O_2 als Farberzeuger und VOX_3 als Träger der Farbe hin. Zu derselben Auffassung gelangt man auch durch die Titration von H_2O_2 mit

[1] Vgl. z. B. Girsewald, Anorganische Peroxyde und Persalze (Braunschweig 1914), Seite 55.

$KMnO_4$-Lösung in Gegenwart von fünfwertigem Vanadin. Nachdem durch das Studium der Kationfunktion des V^V die richtige Erklärung über die scheinbar willkürlichen Farbänderungen bei den ersten Titrierversuchen den Weg zu den genannten analytischen Methoden geebnet hatte, war trotzdem noch eine auffallende Erscheinung zu deuten. Es zeigt sich nämlich bei Zusatz von $KMnO_4$ ein sehr langsames Reagieren des Peroxyds mit $KMnO_4$, besonders gegen Ende der Umsetzung. Diese Verzögerung tritt auch dann ein, wenn man dem Vanadin zuvor ausreichend Zeit zur Bildung des Salzes VOX_3 gelassen hat. Die auffallend lange Zeit des Titrierens, die etwa 10 Minuten beträgt, bis eine bleibende Rötung eintritt, ist auf eine enge Bindung des Peroxydsauerstoffs an VOX_3 zurückzuführen. Offenbar ist nur ein geringer Bruchteil des ursprünglichen H_2O_2 im freien Zustand vorhanden, der sich alsdann sofort umsetzen kann. Die Nachlieferung eines neuen Anteils an H_2O_2 aus dem gebundenen folgt nur langsam der Verschiebung eines anzunehmenden Gleichgewichtes zwischen beiden Arten des Reduktionsmittels.

Diese Annahme über die feste Bindung des Peroxydsauerstoffs an VOX_3 wird noch bestätigt durch Ausschüttelversuche der roten Lösung mit Äther. Die Feststellung der Veränderung des Verteilungskoeffizienten des H_2O_2 in der wässerigen und ätherischen Phase ist eines der gebräuchlichsten Hilfsmittel zur Entscheidung zwischen „echten" und „unechten" Peroxydverbindungen[1]. Aber eine Reihe hier gemachter Beobachtungen will zwar dieses Verfahren nicht grundsätzlich verwerfen, jedoch eine Einschränkung seiner Brauchbarkeit und Auswertbarkeit, zum mindesten bei Anwesenheit von Vanadinsalzen geben. Es war schon Calvert aufgefallen, dass Äther einen Mehrverbrauch an $KMnO_4$ bei der Bestimmung des H_2O_2 in den Phasen des Ausschüttelungsversuches zur Folge hat. Er führte deshalb ein Ausschüttelungsverfahren mit Amylalkohol und Bestimmung des verteilten H_2O_2 mit KJ und $Na_2S_2O_3$ ein. Jedoch schied dieses Verfahren hier wegen der oxydierenden Wirkung des fünfwertigen Vanadins auf das KJ aus. Der Ersatz des KJ durch $KMnO_4$ zur Bestimmung des Peroxydsauerstoffs unter Beibehaltung des Amylalkohols als Ausschüttelmittel ist wegen der Reduktion der Übermangansäure durch Amylalkohol auch nicht möglich, wie ein Versuch anzeigte. Wir mussten also zum Äther zurückkehren. Zwar erleidet $KMnO_4$ auch durch Äthyläther eine Reduktion, wenngleich nicht in dem Masse wie durch Amylalkohol, wodurch natür-

[1]) Vgl. z. B. P. Tanatar, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **28**, 255 (1901); Brode, Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 300 (1901); Pissarjewski, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 173 (1903); R. Joyner, loc. cit.

lich ein Mehrverbrauch an $KMnO_4$ verursacht wird. Die Ursache für diese Reduktionswirkung des Äthers haben wir nicht mit Sicherheit klarstellen können.

Weitere Fehlermöglichkeiten des Ausschüttelungsverfahrens des H_2O_2 liegen in der verschieden grossen Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 in den beiden Phasen. Bei Anwesenheit von V^V kommt als neue Schwierigkeit die lange Dauer der Titration hinzu, durch welche natürlich Gelegenheit zu den geschilderten Nebenreaktionen in verstärktem Masse gegeben wird.

Aus der Erkenntnis dieser Fehlerquellen ergab sich zur Erlangung von einigermassen zuverlässigen Werten die Notwendigkeit, möglichst rasch und gleichmässig zu titrieren, und den ersten, wenn auch nur sehr kurze Zeit dauernden Umschlagspunkt als Ende der Titration anzunehmen. Die Methode gibt dann nach roher Schätzung Annäherungswerte von $\pm$ 10 bis 20% Genauigkeit. Trotz dieser wenig befriedigenden Sicherheit kann man dieser Methode, zum mindesten als qualitativen Auskunftsmittels, nicht entraten. Mit Rücksicht auf die geringere Zuverlässigkeit des Verfahrens wurde von der üblichen Umrechnung der Ausschüttelungszahlen auf den Verteilungsquotienten abgesehen, weil durch einen Vergleichswert aus einem System gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne Vanadin, eine zuverlässige Auswertung der Versuchsergebnisse möglich war. Zudem spielt infolge der geringen Löslichkeit des H_2O_2 in Äther gegenüber der in Wasser [0·064 : 1] ein unbedeutender Fehler schon eine erhebliche Rolle. Es ist deshalb schwer verständlich, dass Pissarjewski bei seinen Ausschüttelversuchen noch die Hundertstel Kubikzentimeter einer 0·05 norm. $KMnO_4$-Lösung für die Ermittlung des verteilten H_2O_2 angibt.

Die folgenden Versuche sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden. Der Koeffizient der angewendeten $KMnO_4$-Lösung war 0·1 norm. 0·9018.

Versuch 1. Zusammensetzung der wässerigen Phase: 3 cm³ 2 norm. $H_2SO_4 + 4$ cm³ 0·05 norm. Isopolyvanadinsäure $+$ 1 cm³ H_2O_2, entsprechend 8·4 cm³ $KMnO_4$-Lösung. Dieses Gemisch war sich vor Zusatz des H_2O_2 5 Minuten lang zur Bildung des VOX_3 selbst überlassen worden. Das Verhältnis $V : H_2O_2$ betrug 1 : 1·89, das $V : \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1 : 30$. Diese Verhältnisse reichten also zur Erzielung der maximalen Rotfärbung durchaus hin. Als ätherische Phase dienten 120 cm³ mit Wasser gesättigten, von aktivem Sauerstoff durch $KMnO_4$ befreiten Äthers. Nach dem Ausschütteln befanden sich in der wässerigen Schicht 6·5 cm³, in der

ätherischen Schicht 2·3 cm³ H_2O_2 (berechnet auf $KMnO_4$), in summa also 8·8 cm³, während oben 8·4 cm³ angewendet waren.

Versuch 1'. Wurden bei Anwendung der gleichen Mengen der verschiedenen Komponenten statt der 4 cm³ Isopolyvanadinsäurelösung 4 cm³ Wasser genommen, so befanden sich nach dem Ausschütteln in der wässerigen Phase 4·6 cm³, in der ätherischen Phase 4·5 cm³ H_2O_2, in summa also 9·1 cm³ (berechnet auf $KMnO_4$).

Da in der ätherischen Phase des Versuchs 1 2·3 cm³ H_2O_2 enthalten waren, so müssen in der wässerigen Phase 2·35 cm³ freies H_2O_2 enthalten sein, wie sich mit Hilfe der Werte des Versuchs 1' aus dem Verhältnis $2{\cdot}3 : x = 4{\cdot}5 : 4{\cdot}6$ zu $x = 2{\cdot}35$ ergibt. In den beiden flüssigen Phasen des Versuchs 1 sind demnach $2{\cdot}3 + 2{\cdot}35 = 4{\cdot}65$ cm³ freies H_2O_2 enthalten. Der Rest in der wässerigen Phase, nämlich $6{\cdot}5 - 2{\cdot}35 = 4{\cdot}15$ cm³ H_2O_2, ist also an VOX_3 gebunden. Wenn $V : H_2O_2 = 1 : 1$ sein soll, so sind auf 4 cm³ 0·05 mol. VOX_3-Lösung 4·44 cm³ H_2O_2, gemessen in 0·1 norm. $KMnO_4$-Lösung, notwendig. Es besteht demnach das Bindungsverhältnis $\boldsymbol{VOX_3 : H_2O_2} = 4{\cdot}44 : 4{\cdot}15 = \mathbf{1 : 0{\cdot}92}$, d. h. von einem Atom Vanadin oder von einem Molekül VOX_3 wird fast genau ein Molekül H_2O_2 aufgenommen und chemisch gebunden.

Bei einem zweiten Versuch ergab sich das Bindungsverhältnis $VOX_3 : H_2O_2 = \mathbf{1 : 1{\cdot}09}$.

Diese Ergebnisse weisen zweifellos darauf hin, dass durch das VOX_3 dem untersuchten System Wasserstoffperoxyd entzogen wird, und dass unabhängig von dem Überschusse an H_2O_2 von je einem Molekül VOX_3 je ein Molekül H_2O_2 gebunden wird.

Das hier gefundene Bindungsverhältnis $V : H_2O_2 = 1 : 1$ bestätigt ausgezeichnet die durch kolorimetrische Versuche ermittelten Werte. Über dieses Verhältnis hinaus hat sich also eine Beladung des VOX_3 mit Peroxydsauerstoff nicht feststellen lassen. Eine Verbindung von der Formel $V(O_2)X_3$ vermag allen diesen aufgezählten experimentellen Feststellungen und Beobachtungen gerecht zu werden. Die Bezeichnung dieser Verbindung als „peroxydiertes Vanadansulfat“ oder als „Vanadanperoxosalz“ bringt zum Ausdruck, dass keine Änderung der Wertigkeitsstufe des V vorliegt, dass vielmehr nur die Peroxydation eines Sauerstoffatoms stattgefunden hat. Dass schon von Pissarjewski angewendete Symbol (O_2) soll diesen Peroxydsauerstoff ausreichend kennzeichnen, damit die Übereinstimmung in der Zahl der bestätigten Valenzen mit der eines gewöhnlichen O-Atoms sofort erfassbar ist. Dass nur ein Sauerstoffatom peroxydierbar ist, gibt eine gute Be-

stätigung der Beweisführung über den Hydrattypus des V^{V}-Kations mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen. Die dort nachgewiesene Orthostufe $VO(OH)_3$ enthält nämlich ebenfalls nur ein Anhydridsauerstoffatom.

Inwieweit der bisher viel umstrittene Reduktionsmechanimus von Vanadinsäure in saurer, H_2O_2-haltiger Lösung die durch die Formel $V(O_2)X_3$ ausgedrückte Konstitution für die rotbraune Verbindung stützt und gleichzeitig selbst in einfacher Weise seine Erklärung findet, wird weiter unten dargelegt werden.

Ebenso liegt auch in dem noch zu erläuternden Wettbewerb zwischen H-Ionen und H_2O_2 um die Beeinflussung des V^{V} ein wichtiger und zugleich durchsichtiger Beweis für die Salzstruktur der rotbraunen sogenannten Pervanadinsäure, weil hierbei für ihre Unterscheidung von dem hellgelben Zustand ein Säureüberschuss und ein Minimum der Leitfähigkeit sehr charakteristisch ist.

Wir müssen, wie aus der eingehenden Beweisführung hervorgeht, für die rotbraune Verbindung zwischen Vanadinsäure, H_2O_2 und Schwefelsäure demnach die bisher übliche Annahme einer Persäure HVO_4 ablehnen. Es liegt vielmehr das peroxydierte Vanadansulfat $(V(O_2))_2(SO_4)_3$ zugrunde, das sich allerdings bisher nicht hat im freien Zustande darstellen lassen, an dessen Existenz in wässeriger Lösung aber nicht mehr zu zweifeln ist.

Teil II. Versuche zur Aufklärung der hellgelben Verbindung im System [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2].

Wir hatten eingangs die wenig beachtete Beobachtung Wellers erwähnt, dass die charakteristische Rotbraunfärbung der sauren Vanadinsäurelösungen durch überschüssiges Wasserstoffperoxyd zerstört wird und einem Hellgelb Platz macht. Ausserdem fanden wir, dass dieser störende Einfluss des überschüssigen H_2O_2 durch Zusatz überschüssiger Säure aufgehoben wird, indem z. B. durch Hinzufügen von etwas konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Rotbraunfärbung wieder eintritt. Durch abwechselnden Zusatz von H_2O_2 und von H_2SO_4 kann man die Farbe von Vanadinsäurelösungen zwischen Rotbraun und Hellgelb hin- und herpendeln lassen. Es lag die Vermutung nahe, dass in der hellgelben Verbindung ebenfalls eine Peroxydverbindung des fünfwertigen Vanadins vorliegen müsse, die aber von wesentlich anderer Konstitution als das $V(O_2)X_3$ sein müsse, weil für diese Ausschluss, für jene aber umgekehrt Anwesenheit von Säuren von Vorteil ist. Die Lösung der Frage wurde dadurch erleichtert, dass auch reine Isopolyvanadinsäurelösungen mit überschüssigem H_2O_2 jenen hellgelben Farb-

ton zeigen. Dieses Hellgelb bei überschüssigem H_2O_2 ist nicht identisch mit dem Blassgelb der VOX_3-Lösungen. Ersteres ist rein gelb, letzteres mehr zitronengelb, also mit einem Stich ins Hellgrünliche. Bei einem kolorimetrischen Vergleich erwies sich der hellgelbe Farbton der mit viel H_2O_2 versetzten Isopolyvanadinsäurelösungen identisch mit dem der Lösungen aus Isopolyvanadinsäure, Schwefelsäure und sehr viel H_2O_2. Wir haben daher der Einfachheit wegen zuerst das System Isopolyvanadinsäure + H_2O_2 untersucht. Da es nicht möglich war, aus der hellgelben Lösung irgendwelche festen Produkte zu gewinnen, suchten wir wiederum mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen einen Einblick zu erhalten. Schon bei einigen qualitativen Proben von Gemischen der Isopolyvanadinsäurelösung mit H_2O_2 hatten sich auffallende Leitfähigkeitsänderungen gezeigt, die von Farbänderungen begleitet waren und eine deutliche Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration und von der Zeit aufwiesen. Wegen dieser eigentümlichen Beziehungen zwischen Zeit, H_2O_2-Konzentration und Leitfähigkeit, die ihre gegenseitige Abhängigkeit voneinander gelegentlich scheinbar willkürlich änderten, wurde nach längerem Probieren folgende Versuchsanordnung benutzt: Es wurden bei 11 Versuchsreihen stets 50 cm³ einer 0·02 norm. Isopolyvanadinsäurelösung mit wechselnden Mengen H_2O_2 versetzt und auf 100 cm³ aufgefüllt, so dass der Vanadingehalt stets 0·01 norm. war. Die Anfangskonzentration an H_2O_2 beim Ansetzen umfasste eine Spanne von 0·002 norm. bis 0·706 norm., so dass das Anfangsverhältnis V: H_2O_2 von 1 : 0·1 bis auf 1 : 35·3 stieg. Im übrigen wurde die früher geschilderte Leitfähigkeitstechnik beachtet. Die graphische Auswertung des umfangreichen Zahlenmaterials stösst auf Schwierigkeiten, da die doppelte Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zeit und von der H_2O_2-Konzentration ein ternäres, also dreidimensionales und sehr unübersichtliches Koordinatensystem notwendig macht. Es wurden deshalb die Funktionen in zwei gewöhnliche zweiachsige Koordinatensysteme aufgelöst. Den Fig. 3 und 4 liegen die beobachteten Leitfähigkeitswerte als Ordinaten, als Abszissen einmal die Zeit, das andere Mal die H_2O_2-Konzentration zugrunde. Ein Gesamtüberblick zeigt die grosse Mannigfaltigkeit, den erheblichen Bereich der Leitfähigkeitswerte, sowie das empfindliche Ansprechen der Isopolyvanadinsäure auf H_2O_2, indem schon beim Verhältnis V: H_2O_2 = 1 : 0·01 eine Steigerung der Leitfähigkeit um etwa 15%, bei V: H_2O_2 = 1 : 4 eine solche um fast 270% gegenüber der Ausgangsleitfähigkeit im günstigsten Falle eintritt.

Aus dem Kurvengewirr des scheinbar sehr verwickelten Systems hebt sich eine Hauptkurve heraus und vermittelt das Verständnis (Fig. 3,

Fig. 3.

Fig. 4.

stark ausgezogene Kurve). Diese stellt einen Gleichgewichtszustand im System [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] dar, indem die auf ihr liegenden Leitfähigkeitswerte lediglich eine Funktion der H_2O_2-Konzentration ohne

zeitliche Beeinflussung darstellen. Ihre Konstruktion ergibt sich daraus, dass in dieselbe alle Einzelkurven I bis XI nach vorangehendem, abweichendem Verlauf einmünden und bis zum Ende darin verbleiben. Bis zu der jedesmaligen Einmündungsstelle ist die Leitfähigkeit nicht nur von der H_2O_2-Konzentration, sondern auch von der Zeit abhängig, allerdings beides nur in unvollkommener Weise. Man ersieht dies daraus, dass unmittelbar nach dem Zusammenmischen die Leitfähigkeit trotz der durch die Katalyse bedingten H_2O_2-Verminderung ansteigt, und dass dort zu gleichen Leitfähigkeitswerten wechselnde H_2O_2-Konzentrationen gehören. Dass aber trotzdem ausserhalb der Hauptkurve eine Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration statthat, zeigt sich darin, dass mit ihr die Richtung der Kurven und die Höhe der jeweils maximal erreichten Leitfähigkeit steigt. Diese hat eine Grenze nach oben, die von allen mehr als 4 Mol H_2O_2 auf 1 V enthaltenden Systemen erreicht wird und so lange eingestellt bleibt, als die H_2O_2-Konzentration nicht unter den genannten Betrag sinkt. Diese Verhältnisse sind durch den oberen horizontalen Ast der Hauptkurve zum Ausdruck gebracht. Je höher die Konzentration des eingesetzten H_2O_2 ist, ein desto grösseres Stück hat die Einzelkurve mit der Hauptkurve gemeinsam. Darum sind die Kurven geringster H_2O_2-Konzentration (etwa II bis IV) auch besonders stark abweichend in ihrem Verlauf im Vergleich zur Hauptkurve, während bei hoher H_2O_2-Konzentration (IX bis XI) nur der aufsteigende Ast ausserhalb der Hauptkurve liegt. Man kann die Beziehungen auch folgendermassen erläutern: Von zwei Lösungen gleicher H_2O_2-Konzentration wird diejenige dem Gleichgewichtszustand, der durch die Hauptkurve dargestellt ist, näher sein, die aus der höheren H_2O_2-Konzentration entstanden, also die ältere ist. Die Verbindungslinie der Spitzenwerte (gestrichelt ausgezogen) der Einzelkurven gibt die Grenze des Existenzbereichs aller bei entsprechender Variation der Ausgangs-H_2O_2 und Zeitfunktion möglichen Leitfähigkeiten an. Bei sehr geringer H_2O_2-Konzentration, etwa bis $V: H_2O_2 = 1:0{\cdot}5$, sind diese Spitzenwerte einer ziemlich grossen Fehlermöglichkeit in der Feststellung ausgesetzt, weil die Leitfähigkeitsänderungen zu rasch beendet sind. Aus diesem Grunde und weil die H_2O_2-Kontrolle hier zu ungenau ausfällt, ist Kurve I in Fig. 3 nicht gezeichnet. Kurve X konnte wegen räumlicher Beschränkung in Fig. 3 nicht mehr aufgenommen werden. Für jede H_2O_2-Konzentration kann man innerhalb der durch den zugehörigen Spitzenwert gesetzten Grenzen je nach der zeitlichen Vorgeschichte beliebig viele Leitfähigkeitswerte, natürlich nur von Augenblicksdauer, ermöglichen. Dass die auf der Hauptkurve liegenden

Werte frei von zeitlicher Abhängigkeit und lediglich Funktion der H_2O_2-Konzentration sind, ist ausser durch ihre konstruktive Ermittlung auch durch folgende Beobachtung gestützt: Bei Lösungen, deren Leitfähigkeitskurve bereits in die Hauptkurve eingebogen ist, sinkt der Leitfähigkeitsbetrag, wenn sich in unmittelbarer Nähe der Platinelektroden eine Zone geringerer H_2O_2-Konzentration infolge katalytischer Zersetzung gebildet hat. Beim Umrühren aber steigt die H_2O_2-Konzentration wieder durch Ausgleich mit der von der Katalyse weniger betroffenen, entfernteren Flüssigkeitsschicht, und dadurch steigt die Leitfähigkeit auf den von der Hauptkurve ablesbaren Wert. Sehr willkommen ist die schon erwähnte, durch das Platin der Elektrode geförderte Zersetzung des H_2O_2, wodurch eine wesentliche Abkürzung der Messdauer erreicht und damit wohl eine grössere Fehlermöglichkeit ausgeschaltet wurde. Zu erwähnen ist noch insbesondere, dass die Gleichgewichtskurve bei sehr geringer H_2O_2-Konzentration von etwa $V : H_2O_2 = 1 : 0{\cdot}15$ an unter den Anfangswert der Leitfähigkeit der Isopolyvanadinsäure sinkt, um nach völliger H_2O_2-Zersetzung sogar etwas über denselben hinausgehend zu enden. In ausführlichen Einzelerörterungen, die noch durch weiteres experimentelles Material gestützt werden, wird eine Aufklärung über die dem komplizierten Kurvensystem zugrunde liegenden chemischen Reaktionen gebracht werden. Hierbei werden die den Kurvenverlauf und besonders die Richtungsänderungen begleitenden Farbeänderungen eine wichtige Rolle spielen. Daher seien diese schon hier erwähnt, wobei allerdings bei geringen H_2O_2-Konzentrationen das Spiel der Farben wegen der allzu kurzen Reaktionszeit weniger deutlich zu beobachten ist: Parallel mit den aufsteigenden Leitfähigkeiten geht eine Farbaufhellung von einem intensiven Gelb zu einem klaren Hellgelb. Die jedesmaligen Spitzenpunkte der Kurven sind durch den jedesmal hellsten Gelbfarbton gekennzeichnet. Von da an setzt eine beginnende Rotfärbung ein, so dass dem Wechsel der Kurvenrichtung ein Wechsel der Farbe ganz auffallend entspricht. Die Herausbringung eines roten Farbtons wird mit sinkender Leitfähigkeit immer deutlicher, um hernach wieder abzunehmen, und schliesslich kehrt bei Erreichung des Endwertes die ursprüngliche intensiv gelbe Farbe der Isopolyvanadinsäure wieder zurück. Es gehören also zu gleichen Leitfähigkeiten nicht unbedingt gleiche Farbtöne, sondern nur auf dem absteigenden Ast und nach Einmündung in die Hauptkurve herrscht Übereinstimmung.

Die Kurven I bis XI der Fig. 4 belehren über die zeitliche Bedingtheit der Leitfähigkeit. Die jeweils mit der Zeit sich dauernd ändernde

Konzentration an H_2O_2 (infolge Katalyse!) konnte in diesem Koordinatensystem natürlich keinen Ausdruck finden. Darum kommt nicht nur den Kurvenabschnitten der Fig. 4, die der Gleichgewichtskurve der Fig. 3 entsprachen, sondern auch allen anderen Teilen der Zeitkurven nur geringerer Wert zu als den Kurven der Fig. 3. Diese Einschränkung ist deshalb geboten, weil die beiden bekannten katalytischen Zersetzungsvorgänge des H_2O_2, einmal durch die Platinelektrode, ferner durch die Wirkung des fünfwertigen Vanadins, einen unregulierbaren Faktor ausmachen, der eine von scheinbaren Nebensächlichkeiten in der bei katalytischen Vorgängen üblichen Weise empfindliche Abhängigkeit zeigt. So spielt z. B. die Art und die Geschwindigkeit des Bewegens des Leitfähigkeitsgefässes beim Messen, die Art seiner Reinigung und der Trocknung eine Rolle. Es ergibt sich also, dass zwei Lösungen gleicher Anfangskonzentration in bezug auf H_2O_2, aber von verschiedener Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2, einen voneinander abweichenden zeitlichen Kurvenverlauf haben, obwohl bis zur Erreichung der Gleichgewichtswerte weitgehende Unabhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration vorhanden ist. Derartige Beziehungen kann das Zeitdiagramm aber nicht erläutern. Aber es zeigt z. B. deutlich, dass die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitszunahme eine Funktion der H_2O_2-Konzentration ist. Damit ist nicht gesagt, dass die Spitzenwerte jeder Kurve in immer kürzeren Zeitabschnitten erreicht werden. Im Gegenteil: es ist hier eine völlige Analogie zu der bereits geschilderten Neutralisationsgeschwindigkeit der Isopolyvanadinsäure durch Schwefelsäure feststellbar, worauf bei Erklärungsversuchen wird Bedacht genommen werden müssen. Diese Ähnlichkeit der beiden Vorgänge ist daraus ersichtlich, dass zur Erreichung der Spitzenwerte jeder Kurve so lange eine längere Zeitdauer beansprucht wird, als noch nicht die höchstmögliche Leitfähigkeit erreicht ist. Erst dann nimmt die Bildungsdauer des stationären Zustandes der maximalen Leitfähigkeit bei weiterer Steigerung der H_2O_2-Konzentration entsprechend dem Massenwirkungsgesetze zu. Das Zeitdiagramm erklärt auch einen scheinbaren Widerspruch in Fig. 3. In dieser wird nämlich der Anstieg der Kurven bis zum Spitzenwert mit zunehmender H_2O_2-Konzentration nicht steiler, sondern flacher. Besonders deutlich ist dies bei den Kurven X und XI. Ein Blick auf Fig. 4 belehrt uns wieder, dass zu gleichen Zeiten bei wachsender H_2O_2-Konzentration steigende Leitfähigkeitswerte gehören, und dass der hiervon abweichende Kurvenverlauf in Fig. 3 auf die unbeeinflussbare katalytische Zersetzung des H_2O_2 zurückzuführen ist.

Da Vanadin und Phosphor als benachbarte Elemente sich in

vielen chemischen Beziehungen sehr ähnlich sind, so versuchten wir festzustellen, mit welcher Phosphorsäuremodifikation die maximalleitende peroxydierte Vanadinsäure verglichen werden könnte, und zwar suchten wir dies durch Vergleich der Leitfähigkeiten und dann durch Festlegung der Basizität durch Neutralisation zu bestimmen.

Zur Ausführung der ersten Untersuchungsart wurde die molekulare Leitfähigkeit der maximalleitenden peroxydierten Vanadinsäure für eine Verdünnung von 0·05 bis 0·0002 norm. gemessen und mit derjenigen der Orthophosphorsäure H_3PO_4 verglichen. Es ergab sich, dass die maximalleitende Vanadinsäure die entsprechenden Werte der H_3PO_4 durchaus erreicht, vor allem bei den stärksten Verdünnungen, indem hier die von Wi. Ostwald und von Noyes gewonnenen Werte gerade erreicht werden. Bei stärkerer Konzentration bleiben die molekularen Leitfähigkeiten der Orthophosphorsäure sogar erheblich unter denen der peroxydierten Vanadinsäure. Dies dürfte wohl durch eine spezifische Wirkung des H_2O_2 zu erklären sein, dessen im Vergleich zum Wasser stärker dissoziierende Kraft sich schon in der Leitfähigkeitssteigerung der H_2O_2-haltigen Isopolyvanadinsäure in überraschender Weise gezeigt hat. Wir dürfen also wohl schliessen, dass die peroxydierte Vanadinsäure wegen ihrer hohen Leitfähigkeit dem Orthotypus angehört. Dann muss aber die peroxydierte Vanadinsäure bezüglich der drei H-Ionen (H_3VO_4) auch in bezug auf die Neutralisationskurven mit der H_3PO_4 übereinstimmen. Zur Prüfung wurden je 10 cm³ einer Lösung, die 0·02 norm. V und 0·5 mol. H_2O_2 war, und die genügend lange Zeit sich selbst überlassen war, mit 0 bis 10 cm³ einer 0·01 norm. $NaOH$ versetzt und mit Leitfähigkeitswasser auf je 20 cm³ aufgefüllt. Die Konzentrationen jeder Lösung waren also: $V = 0{\cdot}01$ norm.; $H_2O_2 = 0{\cdot}25$ mol.; je 1 cm³ 0·005 norm. $NaOH$. Das Verhältnis V: $NaOH$ stieg demnach von 1:0 bis auf 1:5. Die erhaltenen Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der $NaOH$-Konzentration sind graphisch in Fig. 5, Kurve I, wiedergegeben. Kurve I zeigt einen wesentlichen Unterschied gegenüber der Neutralisationskurve der bisher einzigen, im freien Zustande bekannten Vanadinsäure, der „Hexavanadinsäure" Düllbergs. Sie ist vielmehr der Neutralisationskurve der Orthophosphorsäure weitgehend ähnlich. Auch daraus schliessen wir, dass in der peroxydierten Vanadinsäure eine dreibasische Säure vorliegt. Die Dissoziation des ersten H-Atom erfolgt sehr leicht, wie das starke Absinken der Leitfähigkeit vom Punkt $\frac{Na}{V} = \frac{0}{1}$ bis $\frac{Na}{V} = \frac{1}{1}$ beweist. Bis zu diesem Punkte wird auch Methylorange gerötet, so dass wir es

bis hierher mit einer starken Säure zu tun haben, analog der Phosphorsäure. Auch das zweite H-Atom ist noch, wenn auch nur schwach, ionisierbar, denn Phenolphthalein ist bis zum Punkte $\frac{Na}{V} = \frac{2}{1}$ rot. Der Reaktion der Indikatoren entsprechend bringt auch der Verlauf der Neutralisationskurve diese Verhältnisse durch einen leicht ansteigenden Ast zum Ausdruck. Mit Punkt $\frac{Na}{V} = \frac{2}{1}$ ist die Neutralisation praktisch beendet und das dritte H-Atom ist kaum noch ionisierbar. Während aber bei H_3PO_4 die Neutralisationskurve in diesem Punkte eine Richtungsänderung zu einem steileren Anstieg erfährt, in Übereinstimmung mit dem Auftreten freier OH-Ionen ist bei der peroxydierten

Fig. 5.

Vanadinsäure ein Flacherwerden der Kurve festzustellen. Dies ist bedingt durch die Reaktion zwischen dem freien $NaOH$ und dem H_2O_2. Dass die Leitfähigkeit von $NaOH$ durch H_2O_2 herabgesetzt wird, zeigen die Kurven II und III.

Nachdem so gezeigt war, dass der peroxydierten hellgelben Vanadinsäure eine Säure mit drei H-Atomen zugrunde liegt, also die Orthovanadinsäure H_3VO_4, musste noch die Anzahl der gebundenen Peroxydsauerstoffatome bestimmt werden. Dass überhaupt Peroxydsauerstoff vorhanden sein muss, ist aus der hellgelben Farbe der Verbindung zu schliessen. Denn die im freien Zustande nichtexistierende Grundsäure H_3VO_4 muss, der Farbe ihrer Salze nach zu schliessen, farblos sein. Dass Peroxydsauerstoff die Farbe vertieft, ist bekannt. Versuche, die Anzahl der gebundenen H_2O_2-Moleküle und damit der

gebundenen Peroxydsauerstoffatome durch Ausschütteln mit Äther festzustellen, zeigten sehr erhebliche Versuchsfehler und es ging aus ihnen mit Sicherheit nur hervor, dass mindestens ein Molekül H_2O_2 auf 1 V gebunden ist. Demnach glauben wir berechtigt zu sein, der peroxydierten Vanadinsäure die Formel $V(O_2)(OH)_3 = H_3V(O_2)O_3$ zu geben. Sie ist aus der Orthovanadinsäure $VO(OH)_3$ dadurch entstanden, dass das Anhydridsauerstoffatom in ein Peroxydsauerstoffatom übergeführt worden ist.

Schliesslich seien noch einige qualitative Reaktionen zur weiteren Kennzeichnung der peroxydierten Orthovanadinsäure angegeben. Während die Isopolyvanadinsäure infolge ihres räumlich grossen Anions die Fähigkeit der Ausflockung von Eiweisslösung besitzt, in Übereinstimmung mit den niederen Hydraten des P_2O_5, ist dies bei der Orthoperoxovanadinsäure nicht mehr der Fall, weil hier ein sehr viel kleineres Anion vorliegt. Die Anwesenheit des H_2O_2 hat auf die Eiweissfällung keinerlei Einfluss, indem es dieselbe nicht verhindert, wenn dem Isopolyvanadinsäure-Wasserstoffperoxydgemisch die zum Übergang in die Orthosäure notwendige Zeit gelassen wird.

Die Abscheidungsgeschwindigkeit von Jod aus Kaliumjodidlösung durch H_2O_2 ist von der H-Ionenkonzentration abhängig. Dementsprechend ist sie bei Anwendung von $H_3[V(O_2)O_3]$ bedeutend grösser als bei Anwendung von Isopolyvanadinsäure, wie durch Vergleich dieser Reaktion Isopolyvanadinsäure-Wasserstoffperoxydgemische verschiedenen Alters festgestellt werden konnte.

Auch die schnellere Löslichkeit von Zink, ferner die Oxydation von Alkohol zu Aldehyd, zeigten qualitativ gleichfalls die Verstärkung des Säurecharakters gegenüber der Isopolyvanadinsäure.

Die Isopolyvanadinsäure schliesslich gibt mit Silbernitrat einen roten Niederschlag, während die peroxydierte Säure $H_3[V(O_2)O_3]$ damit eine gelbe Fällung hervorbringt.

Teil III.

Über den Wettbewerb zwischen Wasserstoffperoxyd und Säuren um das fünfwertige Vanadin.

Es war im vorhergehenden wiederholt darauf hingewiesen worden, dass es von theoretischer und praktischer Bedeutung sei, zu wissen, in welchem Verhältnis man Isopolyvanadinsäure, Wasserstoffperoxyd und Mineralsäure zu mischen hätte, um den gewünschten maximalen rotbraunen Farbeffekt zu erzielen und um einen schädlichen Überschuss an H_2O_2 zu vermeiden. Mit Hilfe kolorimetrischer Verfahren stellten

wir fest, dass bei gleichbleibendem Flüssigkeitsvolumen und bei gleichbleibender V-Konzentration, aber bei steigender H_2O_2-Konzentration die maximale Rotbraunfärbung dann erzielt wird, wenn der Säurezusatz in folgendem Sinne etwa zunimmt:

Verhältnis $V:H_2O_2$	Mindestverhältnis $V:\frac{1}{2}H_2SO_4$
1 : 1	1 : 18
1 : 2	1 : 35
1 : 4	1 : 60
1 : 8	1 : 100
1 : 16	1 : 165

Man ersieht daraus, dass für die maximale Rotfärbung ein recht erheblicher Säureüberschuss notwendig ist, der die Gleichung Pissarjewskis $2\,NaVO_4 + H_2SO_4 \doteq 2\,HVO_4 + Na_2SO_4$ schon ohne andere Beweisführung unmöglich macht. Das Ansteigen der Verhältnisse ist nicht einander direkt proportional, sondern bleibt auf seiten des Verhältnisses $V:\frac{1}{2}\,H_2SO_4$ hinter dem andern zurück. Der grosse notwendige Überschuss an Säure erklärt auch, warum bei den Messungen auf S. 64, die die Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte und der Konstitution des blassgelben VOX_3 und des roten $V(O_2)X_3$ beweisen, der Zusatz an H_2O_2 so gering gehalten werden musste, und warum beim Hinausgehen über das Verhältnis $V:H_2O_2 = 1:0{\cdot}65$ mit beginnender Farbaufhellung ein anderer, noch zu erläuternder Gang der Leitfähigkeitswerte einsetzt.

Die Abhängigkeit der Rotfärbung von dem Verhältnis V: Säure : H_2O_2 hat aber auch praktische Bedeutung für die qualitative Probe auf V oder auf H_2O_2 [1]). Man muss sich gerade bei Anwesenheit von minimalen Spuren von Vanadin zur Erzielung der höchsten Empfindlichkeit in den Grenzen der angeführten Konzentrationsverhältnisse halten und muss vor allem einen Überschuss an H_2O_2 vermeiden. Andererseits wird man sich aber auch vor starken Säurekonzentrationen hüten müssen, etwa von 20% und mehr, und zwar wegen der Gefahr einer Reduktion des fünfwertigen Vanadins durch das anwesende Wasserstoffperoxyd zu der weniger intensiv gefärbten vierwertigen Stufe.

Die Feststellung der Empfindlichkeit der Vanadinsäure-Wasserstoffperoxydprobe unter diesen Bedingungen mit Hilfe der Kolorimeterröhren

[1]) Jul. Meyer u. A. Pawletta, Zeitschr. f. analyt. Chemie **69**, 15 (1926).

ergab, dass das fünfwertige Vanadin noch in einer Verdünnung von 1:160000 zu erkennen ist. Die Empfindlichkeit der Titansäureprobe, der wohl die Verbindung $Ti(O_2)SO_4$ zugrunde liegt, ist noch grösser, etwa 1:1800000, während die blaue Farbe der Überchromsäureprobe nicht so deutlich wie die Vanadinprobe ist. Es war daher nicht einwandfrei, dass Düllberg Spuren von H_2O_2 in seiner Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ mit Hilfe von Chromsäure nachweisen wollte. Beim siebenwertigen Mangan lässt sich eine H_2O_2-Reaktion wegen der sofort eintretenden Reduktion nicht mehr nachweisen. In Abhängigkeit von der Stellung im natürlichen System der Elemente nimmt also die Empfindlichkeit der H_2O_2-Farbreaktion in saurer Lösung also vom Titan über Vanadin und Chrom zum Mangan ab.

Ein Überschuss an H_2O_2 in den sauren Vanadinsäurelösungen verursacht, wie schon Weller beobachtet hat, eine Abnahme der lebhaften Rotbraunfärbung, indem sich ein gelber Farbton einmischt, der schliesslich bei ausreichendem Überschuss an H_2O_2 vorherrschend wird. Es lag der Gedanke nahe, dass es sich hierbei um einen Übergang von $V(O_2)X_3$ in die kolorimetrisch als gleichfarbig festgestellte peroxydierte Vanadinsäure $H_3[V(O_2)O_3]$ handeln könnte, was wir dann durch Leitfähigkeitsmessungen auch bestätigen könnten. So entstand Tabelle 2. Es wurden sechs Lösungen der Tabelle 1 herausgegriffen und je 10 cm³ mit je 10 cm³ 0·5 mol. H_2O_2-Lösung versetzt. Die Anwendung von Lösungen verschiedener H_2SO_4-Konzentration hatte den Zweck, zu untersuchen, ob unabhängig von dem Grade der Kationbildung des V^V sich

Fig. 6.

der gleiche Zustand herausbildet. Kurve I der Fig. 6 ergibt sich aus den Endleitfähigkeitswerten der Gemische (Spalte k), indem die spezifische Leitfähigkeit als Ordinate, das Verhältnis $V : \frac{1}{2} H_2SO_4$ als Abszisse dient. Wenn die durch den H_2O_2-Überschuss hellgelb gewordene Lösung, wie angenommen, sich aus einem Gemisch von H_2SO_4 und $H_3[V(O_2)O_3]$ zusammensetzt, dann musste ihre Leitfähigkeit gleich der Summe der Einzelleitfähigkeiten der Komponenten sein. In der Tat zeigt die untersuchte Lösung eine gewaltige Leitfähigkeitszunahme, der obige Erwägungen durchaus gerecht werden.

Tabelle 2 (zu Fig. 6). Das System $[H_3[O_3V(O_2)] + H_2SO_4]$.

$$\text{Konz.} \begin{cases} V = 0{\cdot}005 \text{ norm.} \\ H_2O_2 = 0{\cdot}2 \text{ mol.} \\ H_2SO_4 = \text{wechselnd.} \end{cases}$$

Laufende Nummer	Kubikzentimeter 0·1 norm. H_2SO_4	Normalität in bezug auf H_2SO_4	$V : \frac{H_2SO_4}{2}$	$\varkappa$ einer H_2SO_4 von der Normalität der Spalte c	$\varkappa$ von $H_3[O_3V(O_2)]$ (0·005 norm. in bezug auf V)	Summe $e+f$ (Kurve I′)	Leitfähigkeit des Gemisches (Kurve I)	Differenz $(g-h)$	Farbe der Lösung
a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
1	—	—	1 : 0	—	0·001808	0·001808	0·001808	—	hellgelb
2	0·5	0·0025	1 : 0·5	0·000970	0·001808	0·002778	0·002637	0·000141	wie Nr. 1
3	1	0·005	1 : 1	0·001806	0·001808	0·003614	0·003393	0·000221	do.
4	2	0·01	1 : 2	0·003362	0·001808	0·005170	0·004879	0·000291	do.
5	4	0·02	1 : 4	0·006209	0·001808	0·008017	0·007607	0·000410	do.
6	10	0·05	1 : 10	0·01370	0·001808	0·015508	0·01499	0·000518	do.

Um diese Verhältnisse noch zu verdeutlichen und um die Möglichkeit einer anderen Erklärung auszuschliessen, wurde der Grad der gegenseitigen Dissoziationsbeeinflussung der analogen H_3PO_4 und H_2SO_4 gleicher Normalität einerseits durch additive Berechnung, andererseits durch Messung der Leitfähigkeit der Säuregemische untersucht. Die graphische Auswertung der Messungsergebnisse bringt die Kurven I und II der Fig. 7. Da Zahlendifferenz und Kurvenabstand im System $[H_3PO_4 + H_2SO_4]$ lediglich auf Beeinflussung des Dissoziationszustandes zurückzuführen sind, so lässt sich auch bei der guten Übereinstimmung der Messungsergebnisse und Zahlenwerte im System $[V^V + H_2SO_4 + H_2O_2]$ mit der des anderen der gleiche Schluss bezüglich der Ursache der Leitfähigkeitsdifferenz in Fig. 6 Kurve I und I′ ziehen: auch die

durch Zusatz von H_2SO_4 zu Vanadansulfat $(VO)_2(SO_4)_3$ umgewandelte Isopolyvanadinsäure lässt sich durch überschüssiges H_2O_2 in peroxydierte Orthovanadansäure $H_3[V(O_2)O_3]$ überführen. Dass der Farbton der Gemische von $H_3VO_5 + H_2SO_4$ trotz der wechselnden H_2SO_4-Konzentration und trotz der damit sich ändernden $\varkappa$-Differenz völlige Übereinstimmung zeigt, ist eine Bestätigung der auch an anderen Systemen gemachten Beobachtung, dass der Dissoziationsgrad auf die Art der Lichtabsorption keinen Einfluss hat. Dass der Betrag der Dissoziationsbeeinflussung im System $[H_3VO_5 + H_2SO_4]$ sogar noch geringer als in dem System $[H_3PO_4 + H_2SO_4]$ ist, ist für die Beweisführung durchaus günstig.

Der Farbenwechsel der rotbraunen Peroxovanadansalzlösung durch Hinzufügen von viel H_2O_2 in das Hellgelb der freien Perorthovanadinsäure stellt sich hiernach als eine Hydrolyse heraus, die durch überschüssige Schwefelsäure wieder zurückgedrängt werden kann. Diese Hydrolyse und ihre Zurückdrängung lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

Fig. 7.

$$\underset{\text{rotbraun}}{[V(O_2)]_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O} \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O_2}{\rightleftarrows}} \underset{\text{hellgelb}}{2\,[V(O_2)](OH)_3 + 3\,H_2SO_4}.$$

Schliesslich sei noch auf die Kurven II und II′ der Fig. 6 hingewiesen, die aus den gemessenen und addierten Leitfähigkeitswerten gleichkonzentrierter Isopolyvanadinsäure- und Schwefelsäurelösungen wie Kurve I und I′, nur ohne Zusatz von H_2O_2 konstruiert sind. Ein Gesamtvergleich der Kurven in Fig. 6 zeigt deutlich den Unterschied

zwischen der Leitfähigkeit von $[(VO)_2(SO_4)_3 + H_2SO_4]$-Lösung und $[H_3V(O_2)O_3 + H_2SO_4]$-Lösung, welche letztere sogar noch über die additiven Leitfähigkeitswerte des Systems [Isopolyvanadinsäure + H_2SO_4] hinausgeht. Etwa das gleiche Bild würde sich auch für den Übergang der rotbraunen $V(O_2)X_3$-Lösung in die hellgelbe H_3VO_5-Lösung ergeben. Nur würde hier die $V(O_2)X_3$-Kurve noch einen geringeren Betrag tiefer liegen als die VOX_3-Kurve. Bei gleicher V- und H-Ionenkonzentration gibt H_2O_2 also folgende Reaktionen:

1. rotbraune Lösung von $V(O_2)X_3$, bei geringer H_2O_2-Konzentration, dabei etwas geringere Leitfähigkeit als VOX_3;

2. hellgelbe Lösung von $H_3[V(O_2)O_3]$, bei hoher H_2O_2-Konzentration, dabei bedeutend höhere Leitfähigkeit als VOX_3.

In den Vorproben konnte der zeitliche Zusammenhang zwischen VOX_3 und $V(O_2)X_3$ nur durch Handversuche festgestellt werden. Es war daher wünschenswert, die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit an der Messbrücke zu verfolgen und auf einwandfreie Basis zu stellen. Da eine exakte Messung an der maximalroten $V(O_2)X_3$ aber nicht durchführbar ist, erwies es sich als praktisch die Bildungsgeschwindigkeit der peroxydierten Orthovanadinsäure in Abhängigkeit vom Hydratisierungszustand der Isopolyvanadinsäure festzulegen. Da bereits auf Grund der Ähnlichkeit der Zeitreaktionskurven nachgewiesen worden ist, dass die Endzustände im System VOX_3 und $H_3[O_2)VO_3]$ einander entsprechen, gilt die im folgenden gebrachte Zeitreaktion der $H_3[(O_2)VO_3]$ auch für die Entstehung von $V(O_2)X_3$, also als Ergänzung der Vorproben. Besonders günstig ist das Studium der zeitlichen Abhängigkeit infolge des hohen Leitfähigkeitsbetrages von $H_3[(O_2)VO_3]$. Ein Grund für die Anfertigung dieser Messungen lag auch darin, dass die Darstellung der Kurve I, Fig. 6, die Endleitfähigkeitswerte verlangt, die aber nur durch eine zeitliche Kontrolle gewinnbar sind. Die hierbei erhaltenen Werte ergeben Fig. 8. Der Kurvenverlauf zeigt eine unzweideutige Abhängigkeit von der Konzentration der in der Lösung enthaltenen Schwefelsäure. Da diese aber zuvor durch eine bereits erfolgte Zeitreaktion auf Isopolyvanadinsäure hydratisierend und sekundär neutralisierend eingewirkt hatte, so ist dadurch unmittelbar die Beziehung zwischen Bildungsgeschwindigkeit der $H_3[(O_2)VO_3]$ zum Grade der Vanadansalzbildung in der Ausgangslösung gegeben.

Das Ergebnis entspricht durchaus den Erwartungen auch in folgender Hinsicht. Nach dem Beweisgang des Teiles I ist die Hydratisierung der Isopolyvanadinsäure bei Punkt $V: \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1:3$ quan-

titativ erfolgt. Demgemäss ist auch hier von dem Mischungsverhältnis $V: \frac{1}{2} H_2SO_3 = 1:4$ an aufwärts (Kurve V) die Bildung der Orthoperoxovanadinsäure augenblicklich vollzogen.

Dem Auge geben sich diese durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellten Beziehungen durch die zeitliche Dauer in der Erreichung der gleichen hellgelben Färbung $[H_3[(O_2)VO_3]]$ zu erkennen, wobei die

Fig. 8.

Ausgangsfarbtöne verschieden sind. Die Kurve I zeigt zum Beginn die sattgelbe Farbe der Isopolyvanadinsäure, die die längste Zeit zur Aufhellung braucht. Auch für die Kurve II trifft das noch zu, wenn auch nicht in gleichem Masse, weil die Schwefelsäure $\left[V: \frac{1}{2} H_2SO_4 = 1:1\right]$ ein beginnendes Verblassen der Isopolyvanadinsäure herbeigeführt hat. Bei Kurve III ist letzteres schon so weit vorgeschritten, dass die Überführung in $H_3[(O_2)VO_3]$ mit einer Farbvertiefung verbunden ist. Das gilt in steigendem Masse von Kurve IV und ganz besonders von V und VI, wo der hellste Farbton der quantitativ gebildeten VOX_3-Lösung

von dem intensiver gelben der $H_3[(O_2)VO_3]$ augenblicklich abgelöst wird. Hier wird durch diese Farbvertiefung die Einführung des färbenden Peroxydsauerstoffes in den anionischen Komplex $[VO_4]'''$ am deutlichsten.

Teil IV.

Beiträge zur Kenntnis der freien „Vanadinsäuren".

Im vorhergehenden haben wir häufig von der „Isopolyvanadinsäure" gesprochen, die uns als Ausgangsmaterial gedient hat, ohne dass bisher eine Definition oder ein Herstellungsverfahren für diese Verbindung angegeben worden ist. Aus systematischen Gründen soll das erst hier erfolgen. Nach einer auffallenden, zuerst von Cammerer[1]) beobachteten, dann von Pissarjewski und Düllberg angewendeten Reaktion löst sich V_2O_5 in Wasserstoffperoxyd auf. Nach katalytischer Zersetzung des gesamten H_2O_2 bleibt eine sattgelb gefärbte Lösung zurück, in der von Pissarjewski „Vanadinsäure", von Düllberg „Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$" angenommen wurde. Aus noch näher zu erörternden Gründen wollen wir sie als „Isopolyvanadinsäure" bezeichnen.

Da diese Isopolyvanadinsäure zu Leitfähigkeitsmessungen dienen sollte, so musste ausser dem H_2O und H_2O_2 auch das verwendete V_2O_5 frei von Fremdelektrolyten sein. Es erwies sich daher als notwendig, das als Ausgangsmaterial für V_2O_5 dienende Ammoniummetavanadat $(NH_4)VO_3$ noch einer Reinigung zu unterwerfen. Zur Entfernung des NH_3 wurde es unter gutem Luftzutritt auf einer flachen Schale geröstet; das entstandene V_2O_5 wurde dann unter Zusatz von einigen Tropfen H_2O_2, die etwa entstandenes V_2O_4 wieder zu V_2O_5 oxydieren sollten, in Ammoniak aufgelöst, worauf die filtrierte Lösung durch Einengen zur Kristallisation gebracht wurde. Die hierbei ausfallenden farblosen Meta- und Ortho- sowie die gelben bis roten isopolysauren Ammoniumvanadate wurden abermals unter gutem Luftzutritt und Umrühren geröstet und durch Abrauchen mit etwas konzentrierter Salpetersäure quantitativ in nunmehr reines V_2O_5 übergeführt. Erhitzen des V_2O_5 bis zum Schmelzen wurde vermieden, und zwar einmal deshalb, weil das V_2O_5 dann sehr schlecht und nur unter grossen Verlusten von der Schale ablösbar ist; dann aber auch, weil es im erstarrten, kristallisierten Zustande für H_2O_2 weniger leicht angreifbar ist und einen erheblichen Mehrverbrauch an Wasserstoff-

[1]) Chem.-Ztg. **15**, **54** (1890).

superoxyd bedingt. Um den Verbrauch an H_2O_2 überhaupt zu beschränken, ist es notwendig, die durch den katalytischen Zerfall des H_2O_2 freiwerdende Wärmemenge

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 + 45 \text{ cal.}$$

abzuführen, weil sonst die Temperatur der Lösung immer mehr steigt, bis unter Umständen eine explosionsartige Zersetzung des H_2O_2 erfolgt und das Reaktionsgemisch aus dem Lösungsgefäss herausgeschleudert wird. Die Geschwindigkeit der Katalyse ist deutlich eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit des V_2O_5. Die kristalline, geschmolzene Modifikation erzeugt die stärkste Zersetzung, während ein ausgefälltes oder ein ausgeflocktes V_2O_5 am wenigsten wirksam ist. Augenscheinlich ist die Zersetzung des H_2O_2 gar nicht die Vorbedingung für die Auflösung des V_2O_5, wie aus dem verschiedenen Bedarf an H_2O_2 bei den verschiedenen V_2O_5-Modifikationen hervorgeht, wohl aber eine untrennbare Begleiterscheinung, wenngleich sich dies bisher experimentell kaum belegen, sondern nur erschliessen lässt.

Bei der Erörterung einer für Leitfähigkeitszwecke bestimmten Vanadinsäurelösung ist noch die vielumstrittene Anwesenheit von vierwertigem Vanadin in dieser Lösung zu besprechen. Während Düllberg und Pissarjewski diese Möglichkeit gar nicht in Erwägung ziehen, hat Cammerer eine ziemlich erhebliche Reduktion des fünfwertigen Vanadin, Auger hat neuerdings in einer systematischen Untersuchung eine solche von 2 % durch die Wirkung des Lösungsmittels festgestellt. Inwieweit ein Säuregehalt des H_2O_2, besonders bei Cammerer, hierbei ausschlaggebend gewesen sein mag, entzieht sich der Beurteilung, da von einer besonderen Prüfung hierauf nicht berichtet wird. Aber auch in V_2O_5-Solen, die ohne Verwendung von H_2O_2 hergestellt wurden, findet Gessner[1]) einen geringen V_2O_4-Gehalt. Nach später zu veröffentlichenden Untersuchungen, welche dartun, dass V^V durch Erhitzen in konzentrierten Säuren (H_2SO_4, H_3PO_4) in die dann beständigere vierwertige Oxydationsstufe übergeführt wird, ist anzunehmen, dass auch bei der Titration der Vanadinsäure mit $KMnO_4$ mit diesem Faktor zu rechnen ist. Bei den gewöhnlich geringen V^V-Konzentrationen, die bei obigen Feststellungen angewendet wurden, kann ein recht geringer Verbrauch an $KMnO_4$-Lösung (einige Tropfen) schon erheblich (etwa 1 bis 3 %) ins Gewicht fallen. Da bei vorliegender Untersuchung auf einwandfreies Ausgangsmaterial grösstes Gewicht

---

[1]) Kolloidchem. Beihefte **19**, 213 (1924); Kolloidzeitschr. **30**, 145 (1922).

gelegt wurde, liess die gleiche Feststellung an den hier verwendeten „Isopolyvanadinsäurelösungen“ keine Bedenken aufkommen.

Durch Einwägen molekularer V_2O_5-Mengen wurde die Einstellung von Lösungen gewünschter Konzentration ermöglicht. Es wurde z. B. zur Bereitung einer in bezug auf Vanadin 0·02 norm. Lösung $^1/_{100}$ g-Molekül = 1·82 g V_2O_5 in einen 1 Liter-Messkolben eingewogen und mit etwa 80 cm³ Leitfähigkeitswasser und 20 cm³ Merckschem Perhydrol versetzt, worauf der Kolben in kaltes Wasser gestellt wurde. Unter gelegentlichem Umschwenken löst sich das V_2O_5 je nach seiner Darstellungsart und Beschaffenheit mit verschiedener Geschwindigkeit auf, bei der hier erwähnten etwa in einer Stunde. Bei dieser starken V-Konzentration ist die katalytische Zersetzung des H_2O_2 sehr rasch, in etwa 8 Stunden beendet. Nachdem diese erfolgt ist, erhält man durch Auffüllen bis zur Marke die starkgelbe klare Lösung gewünschter Normalität.

Düllberg nahm für diese Lösungen an, dass sie einen zweifellos kristalloiden Charakter hätten. Durch titrimetrische Neutralisation mit elektrischer Leitfähigkeit als Indikator glaubte er feststellen zu können, dass es sich um ein wohldefiniertes, einheitliches chemisches Individuum, um die „Hexavanadinsäure“ $H_4V_6O_{17}$ handle. Zunächst haben auch wir hieran festgehalten; aber nach längerer Beschäftigung mit diesen Lösungen schlichen sich doch auf Grund einer Reihe von Einzelbeobachtungen einige Bedenken gegen Charakter und Formel dieser „Hexavanadinsäure“ ein.

1. Es fiel zunächst auf, dass der Leitfähigkeitswert für die genannten Lösungen bei Düllberg von dem hier festgestellten sich über die Fehlergrenze hinaus (um etwa 5%) unterschied, während andere Leitfähigkeitswerte (z. B. für $NaVO_3$ und Na_3VO_4) sehr gute Übereinstimmung aufwiesen, was die Fehlerhaftigkeit in einer der beiden Arbeitsmethoden ausschloss.

2. Die Haltbarkeit, besonders konzentrierter „Hexavanadinsäurelösungen“, war von verhältnismässig kurzer und mit der Konzentration wechselnder Dauer. Das geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Konzentration	Lebensdauer Tage
0·1 norm.	etwa $^1/_3$
0·05 „	3
0·025 „	10
0·02 „	30
0·01 „	einige Monate

Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Lösungen merklich trübe, und schliesslich flockten grobdisperse Teile von V_2O_5 oder V_2O_5 . aq. aus.

3. Im Einklang damit stand eine Veränderung der Leitfähigkeit, die schon nach wenigen Stunden feststellbar war. So hatte z. B. eine in bezug auf Vanadin 0·025 norm. Lösung, frisch bereitet und nach völliger Zersetzung des H_2O_2, eine spezifische Leitfähigkeit von $\varkappa = 0{\cdot}002054$; nach 24 Stunden von $\varkappa = 0{\cdot}001951$; eine 0·02 norm. Lösung hatte frisch $\varkappa = 0{\cdot}001649$; nach 24 Stunden $\varkappa = 0{\cdot}001626$.

4. Auch eine Änderung des Farbtons von Braunrot nach Gelb beim Verdünnen der Lösungen von 0·05 bis 0·01 norm. wies auf eine gleichzeitige Veränderung des Systems hin.

5. Selbst verdünnte Lösungen (0·01 norm.) wechselten nach Behandlung mit H_2O_2 und dessen völliger Zersetzung den Wert ihrer Leitfähigkeit, was nach der Düllbergschen Auffassung nicht der Fall sein dürfte.

Diese Beobachtungen mussten schliesslich zum Aufsuchen einer anderen Erklärungsmöglichkeit anregen, die Beziehungen zu kolloiden Systemen nicht ausser acht lässt. Es war anzunehmen, dass wir es mit einem stetigen Übergang von der unzweifelhaft kristalloiden Lösung der gut leitenden peroxydierten Orthovanadinsäure über eine weniger gut leitende H_2O_2-freie der sogenannten „Hexavanadinsäure" zu der schwach leitenden kolloid dispergierten Phase des V_2O_5 zu tun hätten, der bei starker V-Konzentration schon dem unbewaffneten Auge erkennbar wird. Auch das erschien jedenfalls sehr wahrscheinlich, dass mit dem Ausscheiden des H_2O_2 aus dem System sich nunmehr derselbe Gleichgewichtszustand bei gleicher V_2O_5-Konzentration herausbilden müsste, einerlei ob man von der rein dispers gelösten Phase $[x V_2O_5 + y H_2O]$ oder von der rein molekular gelösten $[x V_2O_5 . y H_2O]$ ausgegangen wäre, und dass nur zeitliche Abhängigkeit die Beziehungen verschleiern könnte. Zur Lösung der aufgeworfenen Fragen gingen wir von der Annahme einer unzweideutig kolloiden Lösung aus und betrachteten daraufhin das bereits bekannte Untersuchungsmaterial, das reichlich vorhanden ist.

Obwohl nach Ephraim[1]) V_2O_5 in Wasser nur als Kolloid löslich ist, hat W. Biltz schon im Jahre 1904[2]) festgestellt, dass hier kein gewöhnliches Hydrosol vorliegt, sondern dass der Dispersitätsgrad desselben die Grenze der ultramikroskopischen Auflösbarkeit überschreitet. Neuerdings ist die Untersuchung der molekularen Löslichkeit des V_2O_5

[1]) Loc. cit., S. 374.

[2]) W. Biltz, Nachr. Gött. Ges. d. Wiss. **1904**, S. 1.

wieder aufgenommen worden. Nach Wegelin[1]) lösen sich 0·91 g V_2O_5 im Liter Wasser, nach Freundlich und Leonhard[2]) 0·45 g, nach Ostermann[3]) 0·0077 g und 0·0022 g, nach Gessner[4]) 0·9 g bis 1·25 g. Die Werte von Ostermann fallen infolge Vernachlässigung der Zeitreaktion gänzlich heraus.

Nach den Ergebnissen der sehr sorgfältigen Untersuchungen von A. Gessner, denen sich die Wegelinschen Werte gut anreihen, entspricht also eine Lösung bis zu einer Konzentration von 0·00989 bis 0·0139, also im Durchschnitt 0·01 norm. in bezug auf Vanadin einem molekularen Lösungszustand des V_2O_5.

War die Annahme, dass man bei ausreichender Zeit und bei gleicher Verdünnung zum selben Gleichgewichtszustande gelangen müsste, richtig, dann war eine angemessene Übereinstimmung zwischen den Leitfähigkeitswerten solcher aus V_2O_5-Hydrosolen durch Ultrafiltration erlangten Elektrolyte mit denen gleicher Konzentration, aber von uns aus $[V_2O_5 + H_2O_2]$ bereiteten zu erwarten. In der Tat ist das in befriedigendem Masse der Fall.

1. Werte nach Gessner[5]):

Lösung Nr.	Gramm V_2O_5 im Liter	Normalität	Spezifische Leitfähigkeit	Molare Leitfähigkeit
24	0·268	0·002945	$3·12 \cdot 10^{-4}$	106
25	0·275	0·003022	$3·25 \cdot 10^{-4}$	107·3
15	0·438	0·004813	$4·94 \cdot 10^{-4}$	102·6
21	0·552	0·006066	$6·19 \cdot 10^{-4}$	101·9
26	0·900	0·00989	$9·39 \cdot 10^{-4}$	94·94

2. Leitfähigkeitswerte nach Ostermann:

a) Ultrafiltrat des Hydrosols A, durch Aufkochen von „Pervanadinsäure“ bereitet:

0·44 g/Liter = 0·004835 norm.; $\varkappa \cdot 10^{+6} = 482·75$; $\varLambda = 99·83$.

b) Ultrafiltrat des Hydrosols B, nach W. Biltz bereitet:

0·155 g/Liter = 0·001358 norm.; $\varkappa \cdot 10^{+6} = 126·72$; $\varLambda = 93·64$.

Vergleichswerte der hier erhaltenen Leitfähigkeitswerte der „Isopolyvanadinsäure“ aus V_2O_5 und H_2O_2 bereitet, sind aus Tabelle 3 ersichtlich, bzw. aus dieser zu interpolieren.

---

[1]) Kolloidzeitschr. **14**, 65 (1914).
[2]) Kolloidchem. Beihefte **7**, 172 (1915).
[3]) Wiss. u. Industrie **1**, 17 (1922).
[4]) Kolloidchem. Beihefte **19**, 217 (1924).
[5]) Loc. cit., S. 224.

Tabelle 3. **Leitfähigkeit der Isopolyvanadinsäure bei 25° C.**

Laufende Nr.	Konzentration 1000 norm. (m)	Verdünnung $\frac{1}{1000}\varphi$ (v)	Spezifisches Leitvermögen	Molekulares Leitvermögen
a	b	c	d	d
1	0·0005	2000	0·00007294	145·9
2	0·001	1000	0·0001261	126·1
3	0·002	500	0·0002406	120·3
4	0·005	200	0·0005318	106·4
5	0·01	100	0·0009562	95·6
6	0·02	50	0·001626	81·3
7	0·025	40	0·001951	78·0
8	0·05	20	0·003373	67·5
9	0·1	10	0·005577	55·8

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse aller drei Untersuchungen zeigt deutlich, dass die beiden Systeme sich begegnen, indem sie von verschiedenen Zuständen ausgehend nach ausreichender Zeit dasselbe Gleichgewicht erreichen. Hierdurch verliert aber die Düllbergsche „Hexavanadinsäure“ die Berechtigung einer Sonderstellung, die sie bisher wohl auf Grund ihrer eigenartigen Darstellung aus V_2O_5 und H_2O_2 eingenommen hat.

Es ergibt sich also die für uns wichtige Erkenntnis, dass innerhalb der hier angewendeten Konzentrationsgrenzen, also in bezug auf Vanadin zwischen 0·01 und 0·005 norm., die molekulare Lösung des V_2O_5 den Gleichgewichtszustand darstellt. Es ist überraschend, dass auch die makroskopische Beobachtung der Trübungs- und Ausflockungsgrenze der „Hexavanadinsäure“ zwischen 0·01 und 0·02 norm. das gleiche Ergebnis brachte und zur richtigen Auswahl der durch die ultramikroskopische Untersuchung bestätigten Konzentrationsgrenzen führte. Auch dadurch hatte sich der kristalloide Charakter einer 0·01 norm. „Isopolyvanadinsäurelösung“ verraten, dass sie eine solche Reaktion (schwache Rötung mit H_2O_2, vgl. Fig. 3 und 4) ohne Änderung ihres Leitfähigkeitsbetrages aufweist.

Für konzentriertere Lösungen der „Hexavanadinsäure“ ist die Annahme von Übersättigungserscheinungen notwendig, indem sich in verhältnismässig kurzer Zeit der zur jeweiligen Konzentration gehörige Gleichgewichtszustand zwischen dem molekular und dem dispers gelösten V_2O_5 einstellt. Schneller kann dieser Übergang durch Temperaturerhöhung vollzogen werden, wobei der Zerteilungsgrad des kolloidalen Anteils in diesem Falle ein feinerer ist als im vorgenannten. Wo die Verdünnung der konzentrierten Lösungen alsbald nach Zer-

setzung des H_2O_2 vorgenommen wird, wie bei der hier angewendeten Zubereitungsart, erfolgt die Aufhebung des übersättigten Zustandes ohne Abscheidung eines Kolloids.

Es ist vorauszusehen, dass in dem soeben beschriebenen Konzentrationsbereich Leitfähigkeitsschwankungen den Übergang aus dem einen in den anderen Zustand begleiten werden. Weniger wahrscheinlich ist dagegen, dass auch die rein kristalloide Lösung gleichen Erscheinungen, wenn auch nicht in so starkem Masse, unterworfen ist. Und doch ist dies aus Beobachtung 1 und 5 auf S. 86 und 87 ersichtlich. Auch aus den von Gessner angegebenen Leitfähigkeitswerten von molekularen V_2O_5-Lösungen sind bei graphischer Darstellung ziemliche Abweichungen untereinander festzustellen. Die Erklärung all dieser Beobachtungen dürfte hier nur auf Verschiebungen des Gleichgewichts innerhalb der Komponenten der kristalloiden Phase in Abhängigkeit von der Zeit zurückzuführen sein.

Es muss also jedesmal bei Angabe eines Leitfähigkeitswertes einer Isopolyvanadinsäurelösung zur näheren Definition ihre Vorgeschichte in bezug auf Zubereitungsart, Alter, Temperatur der Aufbewahrung angegeben werden.

Schliesslich gehört in diesen Zusammenhang noch die Besprechung der Frage: Wieviel kondensierte Vanadinsäuren gibt es? Ist die Beweisführung der vielbeachteten Arbeit Düllbergs, der die Existenz nur einer, und zwar der genannten „Hexavanadinsäure“ gelten lässt, unangreifbar? In den Bereich solcher Erörterungen kann natürlich im Sinne der vorangehenden Darlegungen nur der kristalloide Anteil einer im Gleichgewichte befindlichen Lösung von V_2O_5 hineingezogen werden. Die Leitfähigkeitsschwankungen in Abhängigkeit von der Vorgeschichte sind der Beweisführung Düllbergs ungünstig; denn sie verraten die Umwandlung dieser Säure und damit die Verschiebung eines Gleichgewichtszustandes zwischen mehreren Säuretypen. Sodann ignoriert Düllberg eine erhebliche Anzahl von kristallisierten Salzen, deren Basengehalt unter dem Verhältnis $Me:V = 1:1$ liegt und die bei den „Hexavanadaten“ nicht unterzubringen sind. Dass auch die Deutung der Neutralisierungskurven einer schwachen unorganischen Säure grossen Schwierigkeiten unterliegt, ist schon bei der Aufstellung der Orthoperoxovanadinsäureformel betont worden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Konzentrationsverhältnissen das Bild sich ändert. Anch Gessner spricht sich für die Möglichkeit der Existenz mehrerer kondensierter Säuren aus.

Die hier angewendete unscharfe Bezeichnung „Isopolyvanadin-

säure“ für die molekulare Lösung des V_2O_5 wurde teils mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten einer eindeutigen Definition, teils auch um dadurch die Loslösung von der bisherigen Auffassung ihrer Konstitution hervorzuheben, gewählt.

Teil V.

Kritische Erörterung der Literatur über die „Pervanadinsäure“.

Wir wollen uns im folgenden nun mit den Untersuchungsergebnissen und Anschauungen der Vorgänger auf dem Gebiete der „Pervanadinsäure“ vom Standpunkte des hier gewonnenen Beobachtungsmaterials kritisch auseinandersetzen.

Der erste für die Konstitution der „roten Pervanadinsäure“ verhängnisvolle Beobachtungsfehler war der, dass Pissarjewski den Farbton der roten, mineralsauren $V(O_2)X_3$-Lösungen für gleich stark und damit für identisch hielt mit der Färbung der aus der Lösung der „Vanadinsäure“ (von uns als „Isopolyvanadinsäure“ bezeichnet) durch H_2O_2-Zusatz bereiteten angeröteten Lösung. Damit hatte er die sichere Basis, die ihm die definierte Verbindung $V(O_2)X_3$ bot, verlassen und kam zu einem sehr veränderlichen Gemisch von Isopolyvanadinsäure, peroxydierter Isopolyvanadinsäure und peroxydierter Orthovanadinsäure. Er suchte hieraus die Formel „HVO_4“ zu beweisen, und bis zu einem gewissen Grade musste ihm das scheinbar auch gelingen, denn z. B. bei dem Versuch die Basizität durch Titration mit $NaOH$ festzulegen, wird natürlich der als Orthosäure enthaltene Anteil im Sinne der Neutralisationskurve (Fig. 5, Kurve I) reagieren. Der Anteil der Isopolysäuren wird natürlich auch erheblich einwirken, so dass schliesslich unter günstigen Umständen das Zahlenverhältnis $Na : V = 1 : 1$ erreicht wird. Aber schon Pissarjewski fällt es auf, dass er wechselnde Ergebnisse mit etwa 10% Differenzen erhält, die er auf die angebliche Unzuverlässigkeit des angewendeten Indikators (Kongorot) und Hydrolyse des entstehenden Salzes zurückführt. Dass man aber zu keinem befriedigenden Ergebnis gelangen kann, das kann aus dem Wechsel des Systems und der Leitfähigkeit im Sinne des H_2O_2-Konzentrationsdiagramms (Fig. 3) bei wechselndem H_2O_2-Einsatz vorausgesagt werden. Dazu kommt als zweiter veränderlicher Faktor noch die Zeitreaktion der Umwandlung der peroxydierten Isopolysäure in die Anionfunktion.

Dasselbe gilt von den Schwankungen der Ausschüttelversuche von $V : H_2O_2 = 1 : 0{\cdot}87$ bis $1 : 1{\cdot}26$, wo gleichfalls ein uneinheitliches System zugrunde liegt.

Desgleichen entbehrt ein dritter Beweisversuch der exakten Grundlage, wo Pissarjewski durch Bestimmung der Basizität von KVO_4 mit Hilfe des Differenzbetrages der molekularen Leitfähigkeit für eine Verdünnung von 1024 bis 128 auf die Basizität der „roten Pervanadinsäure" schliessen will. Schon bei den Vorversuchen ist darauf hingewiesen worden, dass die Farbunterschiede der beiden in Frage stehenden Verbindungen einen Konstitutionszusammenhang und damit die Beweiskraft einer solchen Methode ausschliessen.

Nach Fr. Ephraim[1]) ist die „Pervanadinsäure" eigentümlicherweise eine schwache Säure, die schon durch Zusatz von $^1/_2$ bis $^1/_3$ Mol *NaOH* neutralisiert wird. Welches experimentelle Material dieser Angabe zugrunde liegt, ist nicht ersichtlich. Die Richtigstellung ist durch den experimentellen Teil dieser Abhandlung gegeben.

Eine weitere unzuverlässige Beobachtung Pissarjewskis bedingte seine Deutung der gelbgefärbten Persäuren im System [„Vanadinsäuren" + H_2O_2]. Er stellte zwar das oft verzögerte Auftreten der Rotfärbung fest; aber er irrte sich bei der Identifizierung der Farbe der gelben „Vanadinsäuren" und der gelben „Übervanadinsäuren", da die ersteren (= Isopolyvanadinsäure) bekanntlich sattgelb und die letzteren (gemeint ist wahrscheinlich die hier nachgewiesene peroxydierte Orthovanadinsäure) hellgelb gefärbt sind. Es entging Pissarjewski ferner, dass die Bildung roter und gelber Farbtöne von der H_2O_2-Konzentration abhängig ist. Darum bleibt der Übergang der gelben „Übersäuren" in die roten manchmal gänzlich aus, wie er behauptet, während er in der Regel nach einigen Minuten oder Stunden feststellbar sei. Es ist klar, dass bei grossem Verdünnungsgrade und starker H_2O_2-Konzentration die spontane Zersetzung eines für die Rotfärbung schädlichen H_2O_2-Überschusses recht lange Zeit (Tage und Wochen) in Anspruch nehmen kann. Erst dann kann natürlich die Rotfärbung auftreten, die man durch beschleunigte Zersetzung des H_2O_2 (durch Platin oder durch Erhitzen) nach Belieben früher herbeiführen kann. Da ihm alle diese Beziehungen verborgen blieben, so sind auch seine Deutungsversuche willkürlicher Natur und kehren den Sachverhalt geradezu um. Er legt den gelben „Übervanadinsäuren" kondensierte Säuretypen

$$[(HOO)_2V_4O_9] \text{ und } [(HOO)_2V_6O_{14}]$$

und der roten die hydratisierte Metastufe HVO_4 zugrunde. Die Leitfähigkeitskurven in Fig. 3 beweisen jedoch gerade das Gegenteil.

---

[1] Loc. cit., Seite 394.

Undurchsichtig und verkehrt ist ferner die Angabe Pissarjewskis, dass sich bei Einwirkung von überschüssigem V_2O_5 auf H_2O_2 keine „Übersäuren“, sondern die kondensierten Vanadinsäuren bilden. Das läuft schon der Tatsache zuwider, dass sich V_2O_5 in H_2O_2 überhaupt auflöst. Zunächst bilden sich natürlich peroxydierte Vanadinsäuren, die sich sekundär zu Isopolyvanadinsäuren und Sauerstoff zersetzen und das rascher in Berührung mit dem überschüssigen, stark katalysierenden V_2O_5.

In diesem Zusammenhang ist auch ein Hinweis auf die Arbeit Cammerers[1]: „Über die Einwirkung von H_2O_2 auf die Oxyde von *Mo*, *W*, *V*“ notwendig. Bis auf die erstmalige Feststellung, dass V_2O_5 sich in H_2O_2 auflöst, ist diese Arbeit ohne Bedeutung. Denn sie enthält in dem experimentellen Teile so viel Unklarheiten, dass eine richtige Auslegung der Angaben vielfach schwierig ist. Eine ausführliche kritische Berichtigung erübrigt sich mit Rücksicht auf das vorliegende Beweismaterial.

Schliesslich[2] sei noch auf eine eigenartige Empfehlung der Rotfärbung als einer spezifischen Probe auf Oxalsäure hingewiesen. Mitchell will in der Tatsache, dass die genannte Säure mit $NH_4VO_3 + H_2O_2$ eine tiefrote Färbung aufweist, während andere organische Säuren (Weinsäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure) verhältnismässig schlecht oder selbst sehr schlecht die Rötung erzeugen können, eine Erkennungsprobe auf Oxalsäure erblicken. Dass es hier aber nur auf die Konzentration der *H*-Ionen ankommt und nicht auf den spezifischen Charakter der Säuen, geht aus dem Beweisgang des ersten Teiles deutlich hervor. Die beobachtete Rotfärbung kann daher nicht als eine Reaktion betrachtet werden, die ausschliesslich für Oxalsäure charakteristisch ist.

Bei der Erörterung der Konstitutionsfragen von Perverbindungen ist die Frage nach der Art der Unterbringung des aktiven Sauerstoffs von Bedeutung, im besonderen, ob der Anhydrid- oder der Hydroxydsauerstoff peroxydiert gedacht ist oder ob man dem Zentralatom höhere Wertigkeit zuschreiben muss. Pissarjewski entscheidet sich zunächst für O_3VOH, indem er zur Ableitung der „Pyrovanadatformel“ die „Metavanadatformel“ heranzieht. In seiner nächsten Untersuchung geht er dann zu der Formel O_2VOOH über, nimmt also die Existenz einer Perhydroxydgruppe $-OOH$ an. Aber den Beweis hierfür bleibt er schuldig.

---

[1] Chem.-Ztg. **15**, 54 (1891).

[2] Mitchell, Analyst **28**, 146 (1903).

Vorsichtiger ist in dieser Beziehung Ephraim[1]), wenn er schreibt: „Ob man der Pervanadinsäure die Formel O_2VOOH oder $\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\!\!>V\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ \\ O \end{matrix}$ zuerteilen soll, wird sich schwer entscheiden lassen und macht bei der Annahme von Koordinationsformeln, wie $\left[V \begin{matrix} O_2 \\ O-O \end{matrix}\right]H$ keinen Unterschied."

Es lässt sich aber zeigen, dass eine Entscheidung über die Bindungsart und Bindungsstelle des H_2O_2 sehr wohl herbeizuführen ist.

Die engen Beziehungen zwischen den H_2O_2-Verbindungen von Cr^{VI} und V^{V}, die sich in der besonderen Lebhaftigkeit der Farbreaktion und der Reduzierbarkeit in beiden Fällen deutlich zeigen, könnten die Frage berechtigt erscheinen lassen, ob auch beim Vanadin unter dem Eindruck der allgemein angenommenen, wenn auch unwahrscheinlichen höheren Wertigkeit des Chroms in seiner „Persäure" eine höhere Wertigkeit zu erörtern wäre. Indessen kommt beim Vanadin eine höhere Wertigkeit nicht in Frage; denn:

1. ist die einzige Darstellungsmöglichkeit der rotbraunen Lösung nur durch H_2O_2 oder andere peroxydhaltige Stoffe (wie z. B. durch peroxydierte Äther) bekannt, während die echten Perverbindungen durch verschiedenartige Oxydationsmittel dargestellt werden können;

2. die höchsten Wertigkeitsstufen bedingen gegenüber den niedrigen besonders gute Beständigkeit der Verbindungen (Überchlorsäure, Überjodsäure, Übermangansäure), während bei der Vanadinsäure-Wasserstoffperoxydverbindung das Gegenteil der Fall ist;

3. die auffallende Rotfärbung ist an sich noch kein Beweis für eine höhere Wertigkeit. Dann müsste man eine solche auch für die blauen „Pervanadate" annehmen;

4. die rotbraune „Pervanadinsäure" zeigt alle Reaktionen des H_2O_2, wenn auch in trägerem Masse, z. B. die Entfärbung von $KMnO_4$; Zersetzung durch Platin- und Braunsteinkatalyse.

Wo die Farben der H_2O_2-Verbindungen weniger auffallend gewesen sind, sah man sich zu der Annahme einer höheren Wertigkeit bisher nicht veranlasst. Auch daher erübrigt sich die Notwendigkeit, für die hellgelbe „Pervanadinsäure" eine höhere Wertigkeitsstufe abzulehnen.

Es sind zum Schluss noch Literaturangaben betreffs Existenz und Darstellung der freien „Pervanadinsäure HVO_4" zu berichtigen.

[1]) Loc. cit., Seite 394.

Scheuer behauptet durch Einengen einer H_2O_2-haltigen Lösung von V_2O_5 im Vakuum dieselbe erhalten zu haben. Es seien schmutziggelbe Krusten zurückgeblieben, die auf Zusatz von Salzsäure Sauerstoff und Chlor entwickelt hätten, und die in Lösung dann die rotbraune Farbe der freien Übersäure gezeigt hätten. Pissarjewski gibt diesen Bericht kritiklos wieder, indem er die „Krusten" sogar als „Kristalle" bezeichnet, die aus der Lösung „ausgefallen" wären. Die Scheuerschen Versuche wurden von uns unter Veränderung der H_2O_2-Konzentration (1, 3, 10 und 30 %) viermal wiederholt, aber jedesmal ohne Erfolg. Der Rückstand zeigte keine H_2O_2-Reaktion, obgleich er das von Scheuer angegebene Aussehen hatte. Er erwies sich vielmehr als je nach der Dauer des Evakuierens mehr oder minder wasserhaltiges oder wasserfreies V_2O_5. Gegen die von Scheuer zum Nachweis der „Persäure" angegebenen Reaktionen lässt sich folgendes einwenden:

1. V_2O_5 löst sich in Salzsäure auch mit rotbrauner Farbe, die derjenigen der H_2O_2-Reaktion sehr ähnlich ist;

2. V_2O_5 gibt mit HCl ebenfalls freies Chlor;

3. Für den Nachweis des entbundenen Sauerstoffs hat Scheuer keine Erkennungsprobe angegeben.

Bei tieferem Eindringen in die Chemie der „Pervanadinsäure" wurde auch der Grund dieser Misserfolge klar. H_2O_2 kann neben V_2O_5 in saurer Lösung nicht bestehen, sondern unterliegt einem „katalytischen" Zersetzungsprozess über die Zwischenstufen der peroxydierten Ortho- und Isopolyvanadinsäuren.

Auch Salze, die der maximalroten Färbung der Lösung entsprechen, also von der Formel $V(O_2)X_3$, sind nicht darstellbar, weil die peroxydfreien Salze solcher Typen nur aus wasserfreien Reagenzien und bei höherer Temperatur entstehen. Unter diesen Umständen ist aber H_2O_2 nicht existenzfähig und würde anderenfalls quantitativ reduzierend einwirken.

Zusammenfassung.

1. Die chemische Verbindung, die sich bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf schwefelsaure Vanadinsäurelösung bildet und durch charakteristische rotbraune Farbe ausgezeichnet ist, entspricht nicht der „Pervanadinsäure HVO_4" sondern ist ein peroxydiertes Vanadansulfat $(V(O_2))_2(SO_4)_3$ mit fünfwertigem Vanadin als Kation. An der Existenz der sogenannten Pervanadinsäure liessen auffallende Änderungen der Lichtabsorption und andere Beobachtungen zweifeln.

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wurde nachgewiesen, dass die blassgelbe Lösung, welche aus der sattgelben Lösung der Isopolyvanadinsäure auf Zusatz von Mineralsäuren entsteht, ein Salz VOX_3 enthält, bei dem also das Vanadin die Rolle des Kations übernommen hat. Unterstützt wurde dieser Schluss noch durch die gleichzeitige Feststellung des Ganges der parallel verlaufenden Farbänderungen und einer neu entdeckten Zeitreaktion. Die beiden letzten Erscheinungen entsprechen dabei einer gleichzeitigen Aufspaltung der kondensierten Isopolyvanadinsäuremolekel, durch welche der normale Verlauf einer typischen Neutralisationskurve stark verzerrt wird. Auch Überführungsversuche sprechen für die Kationfunktion des Vanadins in der blassgelben Lösung.

Die blassgelbe Vanadansalzlösung des VOX_3 geht durch H_2O_2 in die rote Lösung des peroxydierten Vanadansalzes $V(O_2)X_3$ über.

Damit erklärt sich auch die neu entdeckte Erscheinung, dass das Auftreten der rotbraunen Farbe beim Versetzen von Isopolyvanadinsäurelösungen mit H_2O_2 und H_2SO_4 eine gewisse Zeit erfordert. Die engen Beziehungen zwischen VOX_3 und der rotbraunen Lösung werden durch vergleichende Leitfähigkeitsmessungen exakt bestätigt.

Die Art und Menge des gebundenen Peroxydsauerstoffs wird durch kolorimetrischen Vergleich, durch die auffallend langsame Reaktion mit $KMnO_4$-Lösung und durch Verteilungsversuche als „enggebunden" und in dem Verhältnis $V : H_2O_2 = 1 : 1$ in bester Übereinstimmung festgestellt. Somit ergibt sich als zweifelsfreies Ergebnis die Formel $V(O_2)X_3$ für die rotbraune, sogenannte „Übersäure", die zur Betonung der unveränderten fünfwertigen Valenz als „peroxydiertes Vanadansalz" oder als „Peroxovanadansalz" bezeichnet werden soll.

2. Eine neu entdeckte hellgelbe, maximalleitende Lösung im System [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] enthält eine peroxydierte Orthovanadinsäure von der Formel $H_3[V(O_2)O_3] = H_3VO_5$. Eine eingehende Untersuchung der Leitfähigkeitsänderungen im System [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] in Abhängigkeit von Zeit und H_2O_2-Konzentration lehrte, dass die maximalleitende hellgelbe Lösung einen Endzustand darstellt, und dass dabei auf ein V mindestens etwa ein H_2O_2 gebunden wird. Der Nachweis für die Berechtigung der Annahme der Orthostufe für den zugrunde liegenden Säuretypus wird durch den Vergleich ihrer molekularen Leitfähigkeit mit derjenigen der Orthophosphorsäure erbracht, ferner durch Aufstellung einer Neutralisationskurve unter Heranziehung der elektrischen Leitfähigkeit und der Indikatorenreaktion. Unterstützt wird diese Annahme des Orthotypus noch durch den Ver-

gleich der Zeitreaktion ihrer Bildung mit den Verhältnissen bei VOX_3 und durch den Hinweis, dass der Orthotypus dem weitestgehenden Ionisationszustande der Säuren der fünften Gruppe des natürlichen Systems entspricht, der offensichtlich auch hier beim Vanadin vorliegt.

Die Auswertung von Verteilungsversuchen zum Nachweis der Bindung des H_2O_2 und die Deutung der Änderung der Eigenfarbe der fraglichen Lösung bei Zusatz von Alkali bereitet allerdings noch Schwierigkeiten. Trotzdem wird am Orthotypus festgehalten und die Formel $H_3[V(O_2)O_3]$ der „peroxydierten Orthovanadinsäure“ oder „Orthoperoxovanadinsäure“ aufgestellt. Die sonst nur in hochmolekularen Zustande bekannte Vanadinsäure tritt demnach hier in monomolekularer Form auf.

3. Die Untersuchung des eigentümlichen Überganges der maximalen Rotfärbung in hellere Farbtöne macht die Festlegung des Verhältnisses $V : H_2O_2 : \frac{1}{2} H_2SO_4$ für die erstgenannte Lösung notwendig. Hieraus ergeben sich Vorschriften für die Einhaltung entsprechender Säure- und H_2O_2-Konzentrationen bei der bekannten Probe auf Vanadin. Die höchste Empfindlichkeit dieser Reaktion wurde zu 1 : 160000 festgestellt. Unter Heranziehung kolorimetrischer Proben und Leitfähigkeitsmessungen wird festgestellt, dass die Schädlichkeit eines H_2O_2-Überschusses in dem Bestreben des H_2O_2 liegt, die rotbraune Vanadansalzlösung in die hellgelbe Orthosäure überzuführen, also die Kationfunktion des fünfwertigen Vanadins umzukehren und damit den Einfluss der Schwefelsäure auszuschalten.

4. In einer kritischen Erörterung werden sodann die irrtümlichen Auffassungen der früheren Bearbeiter in bezug auf die sogenannte „Pervanadinsäure HVO_4“ aufgezeigt.

Das Material für diese Untersuchung ist aus einer Beihilfe des Japanausschusses der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft beschafft worden, der wir auch hiermit unsern verbindlichsten Dank sagen.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Nesslerschen Reagens.

Von

S. M. Naudé.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 10. 26.)

I. Einleitung.

Wie bekannt, zeigen die Salze KJ und HgJ_2 eine grosse Fähigkeit in Gegenwart von Wasser komplexe Salze zu bilden. So erwähnt Gmelin-Kraut[1]): $KJ.HgJ_2$; $KJ.HgJ_2.1{\cdot}5\,H_2O$; $KJ.HgJ_2.1\,H_2O$; $2\,KJ.HgJ_2$ und $2\,KJ.HgJ_2.2\,H_2O$, die alle bei gewöhnlicher Temperatur bestehen.

Von diesen wird K_2HgJ_4 (das ist $2\,KJ.HgJ_2$) gewöhnlich als die Formel des Nesslerschen Reagens angegeben. Treadwell[2]) gibt die Bereitung wie folgt an:

$$HgCl_2 + 2\,J^- \rightarrow HgJ_2 + 2\,Cl^-.$$

KJ gibt mit einer $HgCl_2$-Lösung einen roten Niederschlag von HgJ_2, der sich in einem Überschuss von J^--Ionen auflöst, wobei ein komplexes Ion entsteht:

$$HgJ_2 + 2\,J^- \rightarrow (HgJ_4)^=.$$

Die alkalische Auflösung von K_2HgJ_4 wird Nesslersches Reagens genannt.

Dieses Reagens ist besonders wichtig wegen der bekannten Ammoniakreaktion, welche Treadwell[3]) formuliert:

$$2\,K_2HgJ_4 + 4\,OH^- + NH_4^+ \rightarrow O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}NH_2.J + 3\,H_2O + 4\,K^+ + 7\,J^-.$$

Gerade über die Formel K_2HgJ_4, stimmen die Ansichten der verschiedenen Forscher gar nicht überein. So gibt Gmelin-Kraut nach der Boullayschen[4]) Arbeit folgendes an: $2\,KJ.HgJ_2$ (das ist K_2HgJ_4) ist in der Flüssigkeit anzunehmen, die beim Lösen vom $KJ.HgJ_2$ und

[1]) Handb. d. anorg. Chemie [V] **2**, 1002 (1914).

[2]) Treadwell und Hall, Analytical Chemistry **1**, 210 (1921).

[3]) Treadwell und Hall, Analytical Chemistry **1**, 94 (1921).

[4]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie [V] **2**, 1002 (1914); Ann. Chim. Phys. **34**, 342, 349 (1827).

$KJ . HgJ_2 . 1{\cdot}5\, H_2O$ in Wasser erhalten wird, sofern sich hierbei die Hälfte des HgJ_2 ausscheidet. Nach Boullay[1]) aber spaltet Wasser etwa die Hälfte des HgJ_2 ab. Die Lösung gibt beim Abdampfen keine Kristalle, sondern eine gelbliche Masse. Nach Souville[2]) und Labouré[3]) dagegen ist diese Flüssigkeit eine Lösung von $KJ . HgJ_2$ in wässerigen KJ, da bei ihrem Abdampfen Nadeln von $KJ . HgJ_2$ und $KJ . HgJ_2 . 1{\cdot}5\, H_2O$ und Würfel von KJ erhalten werden. Die Bestimmung der Verbindung K_2HgJ_4, liegt nach De Koninck und Lebrun[4]) der Titration von KJ durch $HgCl_2$ zugrunde, aber nach Auerbach und Plüddemann[5]) beginnt die Ausscheidung von HgJ_2 schon eher als die zur Doppelsalzbildung (K_2HgJ_4) erforderliche Menge von $HgCl_2$ hinzugefügt ist.

Es wurde nun in dieser Arbeit nach einer physikalisch-chemischen Methode versucht, die verschiedenen Verbindungen festzustellen, die HgJ_2 mit KJ in Wasser bilden kann, wenn HgJ_2 und KJ in verschiedenen Gewichtsprozenten in der Lösung anwesend sind. Gleichzeitig kann dann auf die Formel des Nesslerschen Reagens geschlossen werden. Hierzu lag noch mehr Anregung vor, als sich zeigte, dass, obwohl viele Handbücher[6]) K_2HgJ_4 als die Formel annehmen, andere[7]) überhaupt keine Formel angeben.

II. Arbeitsmethode.

Es wurde nach der Schreinemakerschen[8]) Methode für die ternären Gleichgewichtsbestimmung gearbeitet, weil man mit dieser Methode gleichzeitig die Gleichgewichtskurve zwischen den Salzen und gesättigten Lösungen bestimmen, und auch die Zusammensetzung des gebildeten, komplexen Salzes feststellen kann.

Die Methode beruht auf der Gibbschen Phaseregel. Diese lässt sich, wie bekannt, in der Form: $F = C - P + 2$ schreiben, wo

F die Anzahl der Freiheitsgrade,
C „ „ „ Komponenten,
P „ „ „ Phasen bedeuten.

---

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie [V] **2**, 1001 (1914); Ann. Chim. Phys. **34**, 341, (1827).

[2]) Journ. Pharm. **26**, 475 (1840).

[3]) Journ. Pharm. Chem. (3) **4**, 330 (1843).

[4]) Bull. Assoc. Belge **16**, 127; C.-B. **2**, 72 (1902).

[5]) Arb. Kais. Ges.-Amt **30**, 178; Z. B. **1**, 688 (1909).

[6]) Z. B.: K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorg. Chemie 1922, S. 97.

[7]) Z. B.: Holleman, Anorg. Chemie **1**, 575 (1922). (Holländischer Verlag.)

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 81 (1893); **59**, 641 (1907); Schreinemakers und Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, Bd. 3, 1911.

In einem ternären System ist $C = 3$ und weil P wenigstens $= 1$ ist, ist vier die grösste Anzahl der Freiheitsgrade, welche das System haben kann. Wollen wir nun ein ternäres Gleichgewichtssystem graphisch in einer ebenen Figur darstellen, so müssen wir zwei Freiheitsgrade fortlassen. Wir arbeiten also bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur.

Die übliche graphische Darstellung eines ternären Systems geschieht mit Hilfe eines gleichseitigen Dreiecks (siehe Fig. 1). Jede Seite ist in

Fig. 1.

100 gleiche Teile geteilt und durch die Verteilungspunkte sind Linien parallel den Seiten des Dreiecks gezogen. Die drei Eckpunkte stellen die drei Komponenten dar. Enthält das System nur die Komponente A, dann wird es durch den Punkt A bestimmt. Der Punkt M auf AB, der 60 Teilstriche von B und 40 von A entfernt ist, stellt nun eine Verbindung dar, welche 60% von A und 40% von B enthält. Enthält das System z. B. 40% von A, 30% von B und deshalb auch 30% von C, dann zählt man von B 40 Teilstriche auf BA ab, und zieht durch den so gefundenen Punkt D eine Linie DE parallel BC.

Jeder Punkt auf ED entspricht einer Verbindung, welche 40% von A enthält. Ebenso gibt jeder Punkt auf FG eine Verbindung an, welche 30% von B enthält. Der Punkt P, in dem die beiden Linien sich schneiden, gibt nun die angegebene Verbindung an, weil es leicht zu sehen ist, dass P auch 30% von C entspricht. Hieraus sehen wir auch gleich, dass wir nur den Prozentgehalt von zwei Komponenten zu kennen brauchen, damit wir die Zusammensetzung angeben können.

Ist P nun die Zusammensetzung der Lösung, welche im Gleichgewicht mit dem festen Stoffe von der Zusammensetzung A besteht und saugen wir die Lösung ab, so bleibt der feste Stoff zurück, aber er ist nun von der Lösung P durchtränkt. Wenn wir den festen Stoff analysieren, finden wir eine Zusammensetzung Q, welche auf der Geraden AP liegt. Haben wir also drei Punkte P_1, P_2, P_3, durch die die Zusammensetzung von drei verschiedenen Lösungen angegeben wird, und verbinden diese mit Q_1, Q_2, Q_3, welche die Zusammensetzungen der festen Stoffe, die mit den Lösungen P_1, P_2, P_3 im Gleichgewicht waren, bestimmen, so gibt 0 — der Punkt in dem P_1Q_1, P_2Q_2, P_3Q_3 sich schneiden — die Verbindung an, die beim Eindampfen aus den Lösungen P_1, P_2, P_3 auskristallisieren würde.

Zur Ausführung der Versuchen wurden KJ, HgJ_2[1]) und Wasser in verschiedenen Mengen in Flaschen gefüllt, aber stets mit einem Überschuss festem Salz. Die Flaschen wurden in einem Thermostaten, welcher durch elektrische Heizung und mit einem elektro-magnetischen Regulator innerhalb einer Fehlergrenze von 0·1° C auf 22·5° C gehalten wurde, geschüttelt, bis Gleichgewicht eingetreten war. Dann wurden ungefähr 7 cm³ von der Lösung mit einer Pipette, die vorn ein mit Watte gefülltes Glasröhrchen als Filter enthielt, abgesaugt und in einem Wägfläschchen gewogen. Nachdem auch der Bodenkörper — noch immer bei 22·5° C gehalten — so trocken wie möglich gesaugt war, wurde auch hiervon ein bisschen in einem Wägfläschchen gewogen. Der Inhalt der beiden Fläschchen wurde nun mit Wasser zu 250 cm³ verdünnt, und wenn HgJ_2 sich bei Verdünnung ausschied, wurde es durch Hinzufügung von $\frac{N}{10}$ KJ-Lösung gelöst. Der Prozentsatz KJ und HgJ_2 wurde nun wie folgt bestimmt.

[1]) Benutzte Chemikalien: KJ, Mercks Reagens; HgJ_2, selbst hergestellt wie folgt: $HgCl_2 + 2\,KJ \rightarrow HgJ_2 + 2\,KCl$. Das so entstandene HgJ_2 wurde sorgfältig ausgewaschen bis es keine Cl-Reaktion mehr zeigte.

IIIa. Analytische Bestimmung von *Hg*.

1. Zunächst wurde nach der Methode von Edgar F. Smith[1]) gearbeitet. Er benutzt einen Glasbecher, bei dem Quecksilber als Kathode dient. Das Quecksilber steht mit einem durch den Boden geschmolzenen *Pt*-Draht in Verbindung. Als Anode benutzte er einen *Pt*-Draht. Der Elektrolyt ist eine Lösung von KCN oder HNO_3.

Es wurde nun versucht, ob eine Lösung von HgJ_2 in KJ und Wasser benutzt werden konnte, aber gleich gefunden, dass sich HgJ_2 auf der *Hg*-Kathode ausscheidet, sobald der Strom hindurch geht.

2. Ein weiterer Versuch, um mittelst eines porösen Topfes die Anode, wo J_2 abgegeben wird, von der Kathode zu scheiden, ist ebenfalls fehl geschlagen.

3. Schliesslich ist die Methode von C. Vortmann[2]), die auf folgendem Prinzip beruht, nach einige Änderungen benutzt worden. Er hat eine *KJ*-Lösung von *Hg*-Salz elektrolysiert in einer *Pt*-Schale, die vorher abgewogen war. Ein *Pt*-Draht dient als Anode. Nehmen wir vorläufig an, dass die Formel der Verbindung K_2HgJ_4 ist, so scheiden sich an der Kathode $2\,K^+$ und an der Anode $(HgJ_4)^=$ aus. An der Kathode findet nun folgendes statt, nachdem $2\,K^+$ die Ladung abgegeben haben:

$$2\,K + HgJ_2 \rightarrow Hg + 2\,KJ.$$

Das Hg fällt aus und wir wägen es nachher mit der *Pt*-Schale. An der Anode:

$$(HgJ_4) \rightarrow HgJ_2 + 2\,J,$$

HgJ_2 geht wieder mit dem Überschuss von KJ in Lösung und das Jod scheidet sich aus.

Nach den Untersuchungen von Bindschedler[3]) und Glaser[4]) bei der Bestimmung von Hg in *KCN*-Lösungen von *Hg*-Salz ist die angewandte Stromstärke sehr wichtig. Während Vortmann keine Stromstärke erwähnt, ist hier untersucht worden, welche Stromstärke die besten Resultate ergibt und wie lange der Strom durchgehen muss. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur lieferte ein Strom von 0·07 bis 0·09 Ampere in 36 Stunden die besten Resultate, wenn dabei, nach Ablauf von 24 Stunden, KOH bis zur Auflösung des freien Jods zugesetzt wurde. Besonders da, wo die graphische Darstellung das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem komplexen Salz ergibt (Gebiet

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 892 (1903); Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 258 (1904).

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 2752 (1891).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 329 (1902).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 11 (1903).

zwischen *B* und *D* in Fig. 2), war es notwendig, den Strom, nach Zugabe von *KOH*, volle 12 Stunden lang durchzuschicken. Weiter genügt es, die Schale mit Wasser, Alkohol und Äther zu waschen.

Nachdem die Schale abgewogen war, wurde das *Hg* durch Erhitzen der Schale verdampft und diese danach wieder für eine neue Bestimmung gewogen.

Aus dem Gewicht *Hg* kann man nun berechnen, wieviel Prozent HgJ_2 die Lösung enthält, und so den Prozentgehalt an HgJ_2 im Ausgangsstoffe.

IIIb. Analytische Bestimmung von *J*.

1. Zuerst wurde die Methode von Dietz und Margosches[1]) für die Bestimmung von *J* in lösbaren Jodiden versucht. Die Jodidlösung wird mit $\frac{N}{10}$ KJO_3 im Überschuss gekocht. Das KJO_3 oxydiert die Jodide und J_2 wird abgegeben. *HCl* im Überschuss und $CaCO_3$ werden zugesetzt und das ungebundene Jod wird durch die entwickelte CO_2 ausgetrieben. Der Überschuss von KJO_3 wird dann nach Zugabe von *KJ* durch die Menge des abgeschiedenen Jods bestimmt (Titrieren mit $Na_2S_2O_3$). Die Methode gab keine guten Resultate, da nicht alles Jod in dem komplexen Salz zersetzt wird.

2. Hieraus folgt, dass man das komplexe Salz ganz zerstören muss. Weil *Hg* oft katalytisch wirkt, war es wichtig auch dies zu entfernen. Ein bekanntes Volumen der zu analysierende Lösung wurde in einer Porzellanschale mit einem grossen Überschuss von *KOH* bis zu 36 Stunden gekocht. Es war zu hoffen, dass das *KOH* die folgende Reaktion geben würde:

$$2\,KOH + HgJ_2 \text{ (in komplexen Salz) erhitzt}$$

$$\rightarrow Hg{<}^{OH}_{OH} + 2\,KJ \rightarrow HgO + H_2O + 2\,KJ,$$

und dass, wenn wir *HgO* erhitzen, es in *Hg* und Sauerstoff, die verflüchtigt werden können, zerfällt. *HgO* ist zwar gebildet worden, aber in Gegenwart von *KJ* hat die folgende rückwirkende Reaktion stattgefunden:

$$HgO + 2\,KJ \rightleftarrows HgJ_2 + K_2O.$$

So war diese Methode auch nicht anwendbar.

3. Die folgende Methode gab gute Resultate:

Prinzip: Die komplexe Verbindung wird durch stark alkalisches C_2H_5OH reduziert, *Hg* fällt aus[2]), und *KJ* wird aus HgJ_2 gebildet.

[1]) Treadwell, Analytische Chemie, II. Bd., S. 572 (1923).

[2]) Beilstein, **1**, 303, 304 (1918); Rosenthaler, Arch. d. Pharm. **244**, 373; C.-B. **2**, 1627 (1906).

$\frac{N}{10}$ $AgNO_3$ wird nun im Überschuss zugefügt und festes AgJ scheidet sich aus, weil: $KJ + AgNO_3 \rightarrow AgJ + KNO_3$.

Der Überschuss von $AgNO_3$ wird mit $\frac{N}{10}$ $KCNS$ mit Ferrialaun als Indikator titriert.

Ausführung: 25 cm³ unserer Lösung werden in einer Porzellanschale pipettiert. Etwas festes KOH wird darin aufgelöst und ungefähr 20 cm³ Alkohol hinzugefügt, der Trichter umgekehrt auf die Schale gesetzt um Spritzen zu vermeiden. Sobald die Lösung erwärmt wird, fällt Hg aus und das Wasser und das Alkohol verdampfen leicht. Wenn die Lösung fast eingedampft ist, wird wieder Alkohol hinzugefügt und der Vorgang wird wiederholt. Jetzt wird die Lösung abfiltriert, die Schale bis zu dreimal mit Alkohol gewaschen und endlich mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis es kein Jodid in der Schale mehr gibt (Probe mit $AgNO_3$).

Zu dem Filtrat wird nun ein bekanntes Volumen $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$ gefügt, bis es gerade im Überschuss vorhanden ist, was wir an der braunen Farbe von Silberoxyd sehen können, das durch KOH gebildet wird, sobald $AgNO_3$ im Überschuss vorhanden ist. Die Lösung wird jetzt mit H_2SO_4 angesäuert und mit $\frac{N}{10}$ $KCNS$ titriert. Als Indikator wird eine frischhergestellte Lösung von Eisenalaun benutzt, die mit verdünnter HNO_3 angesäuert wurde. Sobald $KCNS$ im Überschuss ist, wird die Lösung bräunlichrot wegen der Bildung von $Fe(CNS)_3$. Die Quantität $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$ minus der Quantität $\frac{N}{10}$ $KCNS$ gibt uns die Menge KJ. Hiervon wird abgezogen die Menge KJ äquivalent dem gefundenen HgJ_2 und die Menge des KJ, das hinzugesetzt worden ist, um das HgJ_2, das bei der Verdünnung zu 250 cm³ (siehe Arbeitsmethode) ausfällt, aufzulösen, und man findet die Menge KJ in der Gesamtlösung. Hieraus kann man den Prozentsatz des KJ berechnen.

IV. Ergebnisse.

Der feste Körper von der Analyse Nr. 9 ist verloren gegangen, aus der Kristallform aber war es zu schliessen, dass die Lösung auf BC und nicht auf AB liegen müsste (siehe Fig. 2).

Die Ergebnisse (S. 105) werden nun nach S. 100 graphisch dargestellt (siehe Fig. 2).

Temperatur auf 22·5° C.

Nr.	Lösung		Fester Körper		Zusammensetzung des festen Körpers
	KJ in Prozent	HgJ_2 in Prozent	KJ in Prozent	HgJ_2 in Prozent	
1	59·20	—	—	—	KJ
2	58·33	1·60	93·55	0·78	KJ
3	49·60	18·37	73·85	9·62	KJ
4	40·41	37·41	85·15	8·84	KJ
5	37·61	47·04	78·63	15·08	KJ
6	36·69	50·01	77·50	15·73	KJ
7	36·45	51·28	64·14	28·41	KJ
8	34·84	51·53	32·08	58·91	$KHgJ_3$
9	34·92	51·58	—	—	$KHgJ_3$
10	34·04	51·74	31·80	58·12	$KHgJ_3$
11	33·79	51·13	30·17	59·47	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
12	33·92	50·10	27·67	64·63	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
13	33·37	49·67	28·80	63·98	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
14	32·78	49·37	29·64	57·29	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
15	32·68	49·15	28·20	61·16	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
16	31·38	49·10	27·60	63·65	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
17	31·18	49·28	26·67	63·48	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
18	29·18	49·18	26·74	65·45	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
19	28·44	48·97	27·30	59·85	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
20	27·58	49·06	26·16	61·98	$KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$
21	25·10	49·13	22·40	68·96	$KHgJ_3 . 1.5\, H_2O + HgJ_2$
22	24·57	46·93	12·36	74·01	HgJ_2
23	24·60	45·06	14·88	66·87	HgJ_2
24	16·16	10·96	4·20	67·89	HgJ_2
25	1·95	2·02	1·44	50·13	HgJ_2
26	—	0·01	—	—	HgJ_2

V. Besprechung der graphischen Darstellung.

Hier wollen wir nun einige Eigenschaften des Diagramms besprechen. Punkt E stellt reines Wasser dar; F, KJ; G, HgJ_2; N, $KHgJ_3$; M, $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$. Die Linie AB ist die Gleichgewichtskurve der gesättigten Lösung mit festem KJ als Bodenkörper; BC, mit festem $KHgJ_3$; CD, mit festem $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$; und DE, mit festem HgJ_2 als Bodenkörper.

Punkt B stellt die gesättigte Lösung dar, die zusammen mit KJ und $KHgJ_3$ als fester Körper besteht; Punkt C, die gesättigte Lösung, die zusammen mit $KHgJ_3$ und $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$ besteht; und Punkt D, die gesättigte Lösung, die zusammen mit $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\, H_2O$ und HgJ_2 besteht.

Die Fläche ABF stellt dann eine Mischung dar von gesättigter Lösung — jedem Punkt auf AB entsprechend — und festem KJ; die Fläche BCN, eine Mischung von gesättigter Lösung — jedem Punkt auf BC entsprechend — und festem $KHgJ_3$; die Fläche CDM, eine Mischung von gesättigter Lösung — jedem Punkt auf CD entsprechend — und festem $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\,H_2O$; die Fläche DEG, eine Mischung von gesättigter Lösung — jedem Punkt auf DE entsprechend — und festem HgJ_2; die Fläche MDG, eine Mischung der Lösung Punkt D ent-

Fig. 2.

sprechend mit festem HgJ_2 und $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\,H_2O$; die Fläche CMN, eine Mischung der Lösung Punkt C entsprechend mit festem $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\,H_2O$ und $KHgJ_3$; die Fläche NBF, eine Mischung der Lösung B entsprechend mit festem $KHgJ_3$ und KJ; die Fläche MNG stellt eine Mischung von festen Körpern $KHgJ_3$, $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\,H_2O$ und HgJ_2 dar; $ABCDE$ ist das Gebiet der ungesättigten Lösungen.

Der Punkt B konnte nur durch Interpolation festgestellt werden, weil eine grosse Anzahl Versuche immer Punkte auf CD lieferten — ein Resultat, das deshalb negativ wurde, weil die Versuche hier im

sehr gesättigten Gebiet lagen. Hier sollen weitere Versuche angeschlossen werden. Das Bestehen des Punktes B ist aber gesichert nach einer weiter unten besprochenen Arbeit von A. C. Dunningham.

Jetzt sind wir imstande zu erklären, warum HgJ_2 sich manchmal zum Teile wieder ausscheidet, wenn die Lösung von HgJ_2 und KJ in Wasser weiter verdünnt wird (siehe unter Arbeitsmethode S. 101). Wenn wir eine Lösung haben irgendwo zwischen B und D, oder in dem Grenzfall, wo die Lösung die Zusammensetzung B hat, und diese Lösung verdünnt wird, folgt sie der Linie BE (siehe Fig. 2) bis zum Punkt P. Bei P hat die Lösung die Zusammensetzung P, ist also mit HgJ_2 gesättigt. Wenn sie nun weiter verdünnt wird, folgt die Lösung der Kurve PE, es fällt dann HgJ_2 aus, und zwar um so mehr, je weiter man sie verdünnt.

Zu erklären bleibt die Tatsache, dass das ausgefällte HgJ_2 (siehe unter Arbeitsmethode S. 101) immer in einem Überschuss von KJ aufgelöst werden konnte.

Wenn wir eine Mischung, wie bei S (Fig. 2) angedeutet, nehmen und KJ hinzusetzten, so folgt die Lösung der Linie ST, bis sich bei T die letzte Spur HgJ_2 auflöst. Oberhalb T ist die Lösung in dem ungesättigten Gebiet $ABCDE$.

Wenn wir nun das Salz $KHgJ_3$ haben, durch N dargestellt in Fig. 3, und setzen H_2O hinzu, dann folgt das System der Linie NM. Wenn sehr wenig Wasser hinzugesetzt ist, wird es allmählich bei M in $KHgJ_3 . 1{\cdot}5 H_2O$ umgewandelt. Wenn wir mehr Wasser hinzusetzen, folgt das System der Linie ME und wir bekommen die Lösung D mit festem HgJ_2. Bei Q wird der feste Stoff in HgJ_2 verwandelt. Noch mehr Wasser lässt die Mischung der Linie QE folgen, während die Lösung der Kurve DE bis zum Punkt E folgt. Hier haben wir die Erklärung von der in der Einleitung erwähnten Tatsache, die von Boullay beobachtet ist, dass ungefähr die Hälfte des HgJ_2 sich beim Lösen von $KHgJ_3$ in Wasser ausscheidet. Wenn genau die Hälfte des HgJ_2 sich bei Verdünnung ausscheidet, muss die Lösung der Linie ZE (siehe Fig. 2) und nicht der Kurve DPE folgen, wo Z die Verbindung K_2HgJ_4 darstellt. Das ist auch der Fall bei ziemlich grosser Verdünnung, weil sich bei R die Linie ZE und die Kurve DPE schneiden. Hierdurch sind die ersten Forscher wahrscheinlich irregeführt worden, wenn sie in ziemlich grosser Verdünnung gearbeitet hatten.

VI. Vergleich mit der Literatur.

Im „Journal of the Chemical Society **1**, 105 (1914)" befindet sich eine Arbeit von A. C. Dunningham über das System $KJ:HgJ_2:H_2O$. Er hat auch nach der Schreinemakerschen Methode gearbeitet und hat die Gleichgewichtskurven des Systems bei 20° und bei 30° C bestimmt. In beiden Fällen hat er den Punkt B (siehe Fig. 2 und Besprechung der graphischen Darstellung, S. 106) festgestellt.

Dunninghams analytische Methoden waren die folgenden: er wägt das Wasser, das er abdampft und in einem $CaCl_2$-Rohre auffängt. Durch Hinzufügung von $KMnO_4$ in der Gegenwart einer Säure wird das Jod, das als KJ gegenwärtig ist, in Freiheit gesetzt. Das freigemachte Jod extrahiert er mit CCl_4 und titriert dann mit $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$. Das HgJ_2, das nicht mit $KMnO_4$ reagiert, bildet den Rest[1].

Die Bestimmungsmethoden Dunninghams weichen von den Methoden dieser Arbeit völlig ab. Es erscheint genauer das HgJ_2 elektrolytisch zu bestimmen als das Wasser zu wägen.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen Dunninghams gibt keinen grossen Unterschied. Nach dieser Arbeit aber scheint die Formel $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\,H_2O$ für das Salz richtiger als $KHgJ_3 . H_2O$, wie Dunningham es angibt. Weil die Punkte M und M', die die Salze darstellen (siehe Fig. 2), aber so dicht beieinander liegen, ist es nicht leicht zu einem definitiven Schluss zu kommen. Abegg[2]) gibt auch die Formel als $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\,H_2O$ an nach der Boullayschen[3]) Bestimmung.

Weiter liegt die ganze Kurve BD ungefähr 2% näher an der Linie GE als die von Dunningham. Das ist möglicherweise einer Ungenauigkeit in Dunninghams Bestimmung zuzuschreiben. Es ist beinahe nicht denkbar, dass ein wenig HgJ_2, das sich in Wasser auflöst, nicht auch Jod abgeben wird, wenn $KMnO_4$ zu der Lösung zukommt. Hier wird auf die versuchte Methode (IIIb, 1), um Jod zu bestimmen, verwiesen, wo gefunden wird, dass KJO_3 in Gegenwart einer Säure wohl ein Teil des HgJ_2 oxydiert und dass die Methode nicht nur das Jod, das als KJ vorhanden ist, angibt. So z. B. wird, wenn 0·2892 g Jod als KJ in die Lösung bei Gegenwart von HgJ_2 gebracht wird, 0·4108 g Jod auf diese Weise gefunden. Es ist also deutlich, dass ein Teil des Jods, das als HgJ_2 vorhanden ist, auch frei-

---

[1]) Methode von Bray und Mackay, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1193 (1910).
[2]) Handb. d. anorg. Chemie **2** [II], 647 (1905).
[3]) Ann. Chim. Phys. **34**, 348 (1827).

gemacht worden ist. Dunningham hat wohl bei 20° C gearbeitet, wenn wir aber seine Kurve bei 30° C in Rechnung ziehen, finden wir keinen grossen Unterschied, was die Kurve DE betrifft, und deshalb können wir die Kurve bei 22·5° C mit seiner bei 20° C vergleichen.

VII. Schluss.

Die Ergebnisse geben keine Spur von K_2HgJ_4 und werden von Dunningham bestätigt. Nur $KHgJ_3$ und $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\,H_2O$ sind gefunden worden.

Die Frage entsteht jetzt, ob die Formel des Nesslerschen Reagens nicht falsch angenommen worden ist. Gmelin-Kraut und Abegg erwähnt wohl nach Boullay[1]) als Kristallform des Salzes, K_2HgJ_4, eine „gelbliche Masse", aber besteht die gelbliche Masse nicht nur aus einer Mischung von KJ- und $KHgJ_3$-Kristallen? Aus Fig. 2 ist deutlich zu ersehen, dass beim Abdampfen einer Lösung, die durch einen Punkt irgendwo in der Nähe von BD im Gebiet $ABCDE$ bestimmt ist, eine Mischung von KJ- und $KHgJ_3$-Kristallen erhalten wird. Diese Anschauung wird durch die auf S. 99 erwähnten Arbeiten von Souville und Labouré bestätigt.

Bei der Besprechung der graphischen Darstellung (S. 107) haben wir gesehen, dass wir die Beobachtungen, dass bei der Verdünnung von $KHgJ_3$ ungefähr die Hälfte des HgJ_2 sich ausscheidet, erklären konnten. Dieser Beobachtung liegt nach Boullay die Bestimmung der Formel K_2HgJ_4 zugrunde, wo er sagt: „$2\,KJ . HgJ_2\,(K_2HgJ_4)$ ist in der Flüssigkeit anzunehmen, die beim Lösen von $KHgJ_3$ und $KHgJ_3 . 1{\cdot}5\,H_2O$ erhalten wird, sofern sich hierbei die Hälfte des HgJ_2 ausscheidet". Wie Boullay gefunden hat, sehen wir aus der Figur, dass nur etwa die Hälfte des HgJ_2 sich ausscheidet. Diese Beobachtung erklärt sich also, ohne die Formel K_2HgJ_4 anzunehmen. Auch die Beobachtung von Auerbach und Plüddemann (siehe S. 99) — dass bei der Titration von KJ durch $HgCl_2$ nach De Koninck und Lebrun, die Ausscheidung von HgJ_2 schon eher beginnt als die erforderliche Menge von $HgCl_2$ zur Doppelsalzbildung hinzugefügt ist — ist aus Fig. 2 verständlich insoweit man annimmt, dass die Cl-Ionen keinen merklichen Einfluss haben. In der Nähe von P gibt die Titration richtige Ergebnisse, aber weiter nach links gilt die Beobachtung von Auerbach und Plüddemann. Hierbei war das komplexe Salz immer $KHgJ_3$ und nicht K_2HgJ_4, wie die Forscher immer annahmen.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **34**, 349 (1827).

Mit Überführungszahlen kann man gut feststellen, welche komplexen Ionen in einer Lösung sind. Dieser Versuch ist auch mit einer Lösung von HgJ_2 und KJ in Wasser gemacht worden. Weil wir gezwungen waren, mit einer verdünnten Lösung zu arbeiten, auch weil sonst bei geringer Konzentration HgJ_2 zum Teil ausfällt, musste KJ im Überschuss vorhanden sein, und infolgedessen hatte KJ, welches stark dissoziert ist, den grössten Teil des Stromes geleitet. Trotzdem konnten wir ableiten, dass das Vorhandensein von K_2HgJ_4 nicht wahrscheinlich war. Auch E. Rieger[1]) hat auf diese Weise die Formel, K_2HgJ_4, nicht feststellen können.

Da Nesslersches Reagens eine alkalische Lösung ist, könnte die Frage entstehen, ob nicht K_2HgJ_4 unter dem Einfluss von Alkali entstehen kann, was aber nicht wahrscheinlich erscheint.

Weiter erklärt $KHgJ_3$ die Ammoniakprüfung ebensogut wie K_2HgJ_4:

$$2\,KHgJ_3 + 4\,OH^- + NH_4^+ \rightarrow O{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}NH_2\,.\,J + 3\,H_2O + 2\,K^+ + 5\,J^-.$$

VIII. Zusammenfassung.

Das System $HgJ_2 : KJ : H_2O$ ist untersucht worden bei 22·5° C und die komplexen Salze $KHgJ_3\,.\,1{\cdot}5\,H_2O$ und $KHgJ_3$ sind gefunden worden.

Die Möglichkeit, dass das Nesslersche Reagens die Verbindung $KHgJ_3$ und nicht K_2HgJ_4 enthält, ist besprochen und wahrscheinlich gemacht worden.

An dieser Stelle möchte ich meinen Lehrern, Herrn Prof. D. F. du Toit und Herrn Prof. C. D. van der Merwe, meinen herzlichsten Dank für ihre Anregung zu und stetes Interesse an meiner Arbeit aussprechen.

Weiter möchte ich Herrn Prof. Bodenstein und Herrn Dr. von Deines, in Berlin, herzlichst danken für die Anregung die Arbeit in deutscher Sprache zu veröffentlichen, und für die Hilfe, die sie mir dabei zuteil werden liessen.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 872 (1901).

Stellenbosch, Süd-Afrika, De Beers Chemisches Institut, Universität.

Untersuchungen im kritischen Gebiet.

Von

K. Bennewitz.

II. Bestimmung der wahren spezifischen Wärme C_p des flüssigen Äthyläthers ober- und unterhalb der kritischen Temperatur.

Von

Helmuth Wendroth.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 26.)

Einleitung.

Neuere Betrachtungen über die energetischen Verhältnisse im und am Molekül und die aus ihnen zu ziehenden Folgerungen über eine im flüssigen und gasförmigen Zustand gültige Zustandsgleichung erfordern Messungen der spezifischen Wärme und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Besonders scheinen die spezifischen Wärmen in der Nähe des kritischen Punktes geeignet zu sein, neue Aufschlüsse zu geben. Gegenstand dieser Arbeit war die Messung der spezifischen Wärme des Äthyläthers und die Bestimmung ihres Verlaufs mit der Temperatur im Temperaturintervall von 30° C bis 215° C unter einem konstanten Druck von 40 Atm. Der kritische Druck des Äthers beträgt nach Young 35·61 Atm.

Die speziell über Äther vorliegenden Messresultate in der Literatur über das Gebiet der spezifischen Wärmen sind ziemlich lückenhaft, liegen meist unterhalb der kritischen Temperatur und sind ausserdem sämtlich mittlere spezifische Wärmen, die durch Erwärmen oder Abkühlen der Substanz über ein sehr gross genommenes Temperaturintervall gemessen worden sind.

Nun kann man zwar aus n solchen Bestimmungen, die durch Messungen in verschiedenen Intervallen gewonnen wurden, eine Näherungsgleichung mit n Konstanten für den Gang der wahren spezifischen Wärme ermitteln; aber dieses Verfahren versagt, sobald singuläre Stellen auftreten, wie es am kritischen Punkt der Fall ist.

Bereits 1888 hatte de Heen[1]) einen starken, plötzlichen Abfall der spezifischen Wärme des Äthers in der Umgebung der kritischen Temperatur beobachtet. Er mass bei

$$180^\circ \quad c = 1{\cdot}041 \text{ cal./g}$$
$$\text{bei } 185^\circ \quad c = 0{\cdot}547 \quad ,,$$

Doch da ihm die Messungen wegen der dabei auftretenden Verdampfungswärme (er hatte zwei Phasen des Äthers in seinem Kalorimeter) zu unsicher schienen, wiederholte er 1894[2]) die Messungen unter konstantem Druck mit nur einer Phase, mass aber nun Intervalle von 50° und erhielt eine mittlere spezifische Wärme, die einen durchaus gleichmässigen Gang aufwies. Überhaupt legte er, wie auch der Titel seiner Arbeit sagt, mehr Gewicht auf die Messung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Druck als auf ihren Gang mit der Temperatur. Auch Hirn[3]) mass das c_p des Äthers unter dem Druck einer 11 m hohen Quecksilbersäule. Durch Nachwägen des Quecksilbers, das aus dem bei Beginn des Versuchs völlig gefüllten Quecksilberrohr während des Erwärmens des Kalorimeters austrat, bestimmte er gleichzeitig den Ausdehnungskoeffizienten des Äthers. Er arbeitete nach der Abkühlungsmethode. Seine Messungen liegen jedoch in grösserer Entfernung von der kritischen Temperatur. 1912 mass Lussana[4]) die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Druck bei Zimmertemperatur bis etwa 45° C ebenfalls durch Abkühlung um etwa 15° bis 20° C. Auch die grundlegenden Messungen von Regnault[5]) 1853 ergeben mittlere spezifische Wärmen und liegen weit unterhalb der kritischen Temperatur. Nadejdin[6]) mass ebenfalls im Bereich von — 20° bis 220° C. Auch neue amerikanische Arbeiten von Taylor[7]) und Beattle[8]) über die Zustandsgleichung des Äthers ergeben nichts über die Verhältnisse in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur.

[1]) On the changes of the specific heat of liquids near the critical temperature (Philos. Magaz.) 1888.

[2]) de Heen, Détermination de l'influence de la pression sur la chaleur spécifique, prise au delà de la temperature critique (Bulletin de Belge) 1894.

[3]) Zitiert von Sutherland (Philos. Magaz.) 1888.

[4]) Nuovo Cimento, Calore spécifizo dei liquidi.

[5]) Mémoire sur la chaleur spécifique des fluides élastiques (Mémoires de l'Academie des sciences, Paris 1862).

[6]) Journal der russischen physikochemischen Gesellschaft, 1884.

[7]) The vapor pressures, densities and some derived quantities of ether at low temperatures (Massachussets, Inst. of Technology) 1923.

[8]) The pressurevolume-temperature relation for gaseons ethyl-ether (Massachussets) 1923.

In der hier ausgeführten Arbeit wurde nun das Kalorimetergefäss bei jeder Messung nur um 1·5 bis 3·0° erwärmt, ein Intervall, das klein genug ist, um bei der auftretenden Veränderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur jedesmal die wahren spezifischen Wärmen zu liefern, da man den Verlauf der c_p-Kurve in diesem Intervall als annähernd lineär annehmen kann.

Apparatur.

Das Kalorimetergefäss A (Fig. 1) bestand aus nahtlos gezogenem Stahlrohr von 3 mm Wandstärke, an das die beiden gewölbten Kappen angeschweisst waren. Von der unteren Kappe ging ein Stahlrohr von 8 mm innerem Durchmesser aus, das in dem Gewinde a endigte. In dieses Gewinde wurde zum Versuch das dünne, oben geschlossene Stahlrohr b eingeschraubt, das zur Aufnahme des zur Temperaturmessung verwendeten Kupfer-Konstantan-Thermoelements diente.

Ungefähr 1 cm oberhalb des Gewindes war ein zweites Stahlrohr T-förmig angeschweisst, durch das das Kalorimetergefäss mit dem Steigrohre B, das ebenfalls aus Stahl bestand, in Verbindung gesetzt war. In dieses Steigrohr war unten ein fein durchbohrter Bolzen eingeschraubt, in dessen Bohrung ein dünner Stahldraht eingelötet war, der am oberen Ende des Steigrohres mit dem dicken Eisenstift s durch Anlöten leitend verbunden war. Sämtliche Lötstellen waren durch einen Überzug von Picein gegen das in der Apparatur befindliche Quecksilber abgedichtet. Der Stift s war durch das Steigrohr folgendermassen isoliert nach aussen geführt: In die Wand des Steigrohres war ein nach innen sich konisch verkleinerndes Loch gebohrt, in das ein etwas spitzerer, durchbohrter Hartgummikonus, durch dessen Bohrung der Eisenstift geführt wurde, hineingedrückt werden konnte. Ein aussen an das Steigrohr angesetztes Gewinde mit Messingmutter erlaubte den Hartgummikonus fest anzudrücken. So wurde eine isolierte Durchführung des Stiftes zugleich mit absoluter Abdichtung gegen Überdruck in der Apparatur bis 100 Atm. gewährleistet. An seinem oberen Ende besass das Steigrohr zwei Öffnungen, von denen die eine, durch ein konisches Gewinde verschliessbar, zum Füllen der Apparatur mit Quecksilber diente, während in die andere ein Kupferrohr eingelötet war, an das sich die Verbindung zum Manometer und zur Pressluftbombe anschloss.

Das Kalorimetergefäss A war von der Heizwicklung Hi umgeben, in die zum Versuch eine gemessene Energiemenge geschickt wurde. Um die Heizwicklung lag ein Isoliermantel von Asbest und um diesen

ein dünner Kupfermantel, der dazu diente, für eine definierte und gleichmässig temperierte Oberfläche des Kalorimetergefässes zu sorgen.

Das ganze Kalorimetergefäss war von einem zweiten Stahlgefäss *C*

Fig. 1.

A = Kalorimeter. *B* = Steigrohr. *C* = Vakuumgefäss. *K* = Kühler. *Di* = Thermoelemente mit den Lötstellen *c* und *d*. *Hi*, *Ha*, *H'a* = Heizwicklungen. *b* = Stahlrohr zur Aufnahme des Thermometers.

umgeben. In den Boden dieses Gefässes, der an das enge, vom Kalorimeter ausgehende Stahlrohr *e* angeschweisst war, waren zwei Messingrohre eingelötet, von denen das eine zur Durchführung der nötigen Drähte diente, das andere an die Quecksilberdampf-Luftpumpe angeschlossen war.

Mittels der Heizwicklung *Ha* konnte das äussere Stahlgefäss auf die Temperatur des inneren Kalorimetergefässes gebracht werden. Um die durch Leitung vom Kalorimeter nach aussen eintretenden Wärmeverluste möglichst zu verringern, lag um das enge, vom Kalorimeter nach unten führende Stahlrohr *e* dicht unterhalb des äusseren Stahlgefässes an dieses anschliessend, eine dritte Heizwicklung *Ha'*, die es ermöglichte, das Stahlrohr auf die Temperatur des Kalorimeters und des äusseren Stahl-Vakuumgefässes zu bringen. Die Stromregulierung in dieser Wicklung erfolgte dadurch, dass die beiden Heizwicklungen *Ha* und *Ha'* hintereinander geschaltet in demselben Stromkreis lagen, während ein veränderlicher Widerstand parallel zu *Ha* geschaltet, die Angleichung der beiden Ofentemperaturen erlaubte.

Zur Feststellung, ob die Temperaturen der beiden Öfen übereinstimmten, dienten je vier gegeneinander geschaltete Kupfer-Konstantan-Thermoelemente. Die erste Serie derselben lag mit den gradzahligen Lötstellen im Punkte *c*, mit den ungradzahligen Lötstellen im Punkte *d* der Zeichnung. Die gradzahligen Lötstellen der zweiten Serie lagen unter dem oberen Rande der Heizwicklung *Ha'*, die ungradzahligen am Zylindermantel des Vakuumgefässes unter der Heizwicklung *Ha*. Eine Quecksilberwippe erlaubte die Beobachtung beider Elementserien an demselben Millivoltmeter.

Um das Vakuumgefäss möglichst gegen Temperaturausgleich mit der Umgebung zu schützen, war um dasselbe ein Mantel von Asbest, darum eine Schicht Kieselgur von etwa 1 cm Dicke, um diese wieder Asbest und endlich in seiner Papphülse eine Schicht Watte um das Ganze gelegt. So gelang es, selbst bei Schwankungen der Zimmertemperatur um einige Grade, doch die Temperatur der Öfen bis auf ungefähr 0·1° konstant zu halten. Bei einigermassen konstanter Zimmertemperatur war die Konstanz der äusseren Öfen auf einige hundertstel Grade erreichbar.

Da die aus dem Inneren des Vakuumgefässes herausgeführten Drähte zur Vakuumabdichtung und zur Isolierung in weissem Siegellack eingebettet waren, das von der Vollmerpumpe kommende Glasrohr ebenfalls mit Siegellack in den Messingstutzen des Vakuumgefässes eingekittet war, und ausserdem eine langsame Erwärmung der ganzen Apparatur während der Messung vermieden werden musste, war unter der Wicklung *Ha'*, an dieselbe anschliessend, ein Kühler *K* angesetzt, mit dessen Hilfe ein Temperaturabfall von bis zu 200° auf 1 cm des Rohres unterhalb *Ha'* leicht erreicht werden konnte.

Die beiden Messingstutzen des Vakuumgefässes waren ebenfalls durch den Kühler geführt.

Der Kühler selbst, ein etwa 1·5 cm hoher Hohlzylinder aus Weissblech war exzentrisch an das Rohr angesetzt.

Da es sich beim Versuch zeigte, dass die Druck- und Temperaturschwankungen des zur Kühlung verwendeten Leitungswassers störend die Temperaturkonstanz der Apparatur beeinflussten, wurde das Kühlwasser durch ein 12·50 m langes dünnes Bleirohr, dann durch ein 10 m langes weites Bleirohr in den Kühler geleitet. Die Bleirohre lagen in einem 18 Liter Wasser enthaltenden Thermostatengefäss, dessen Wasser elektrisch gerührt wurde.

Der Thermostat, der die Temperaturschwankungen des Leitungswassers aufnahm, wirkte zusammen mit dem Druckschwankungen abpuffernden Gummischlauch, dessen Wirkuug durch den ziemlich grossen Strömungswiderstand in den verhältnismässig engen Leitungen verbessert wurde, befriedigend. Im Thermostaten blieb die Temperatur auch während mehrere Stunden dauernder Messungen bis auf etwa 0·01° konstant.

Zur Vernichtung der Spannungsschwankungen der 110 Voltleitung lagen vor der Aussenheizung *Ha* und *Ha'* von der Firma Osram hergestellte Eisenvorschaltwiderstände, die sich gut bewährten.

Von der beim Versuch in das Kalorimeter hineingeschickten Energie wurden die Stromstärke i, die Spannung e und die Heizzeit t gemessen. Um von den Fehlern einer Stoppuhr unabhängig zu sein, wurde folgende automatisch arbeitende Vorrichtung (Fig. 2) konstruiert:

In ein unten zu einer engen Öffnung ausgezogenes Glasrohr von ungefähr 1·5 cm Durchmesser waren an drei übereinander liegenden Stellen rechtwinklig mit der Spitze nach unten gebogene Platindrähte eingeschmolzen. Das obere Ende der Röhre konnte durch einen Dreiwegehahn abgesperrt, mit der Wasserstrahlpumpe oder mit der freien Atmosphäre verbunden werden. Quecksilber, das in der Röhre hochgesaugt worden war, konnte nach Betätigung des Dreiwegehahns durch die ziemlich enge Öffnung ausströmen, wobei nacheinander die drei Platinkontakte geöffnet wurden. Die Ausströmzeit des Quecksilbers zeigte sich von den im Zimmer auftretenden Temperaturschwankungen praktisch unabhängig. Durch das Abreissen des Quecksilbers von Stift *1*, wurde ein Stromkreis geöffnet, der über die Stifte *1*, *3* und durch das Relais *R1* lief. Das Relais *1*, stromlos geworden, schloss darauf automatisch einen zweiten Stromkreis, der über die Stifte *2*, *3* und ein Relais *R2* lief, das, vom Strom durchflossen, den Heizstrom, der durch die Heizwicklung *Hi* verlief, einschaltete. Durch Abreissen der Quecksilbersäule am Platinstift *2* wurde das Relais *R2* stromlos

und öffnete den Heizkreis des Kalorimeters. Der Heizstrom wurde nicht direkt durch die Quecksilbersäule und die Platinkontakte sondern auf dem Umwege über *R2* betätigt, da bei den zum Heizen verwendeten Stromstärken von ungefähr 1 Amp. der Öffnungsfunke bei den Platinkontakten zu gross wurde und ein Überschichten des Quecksilbers etwa mit Petroleum unmöglich war. Wesentlich für ein gleich-

Fig. 2.

mässiges Arbeiten des Unterbrechers war, dass bei Ausströmen des Quecksilbers die Ausflusskapillare nicht in das darunterstehende Quecksilber eintauchte, da sonst wegen der undefinierten Turbulenzen im Quecksilbernapf sich eine reproduzierbare Ausströmungszeit nicht ermöglichen liess.

Die Temperaturmessung im Kalorimetergefäss geschah durch fünf hintereinander geschaltete Kupfer-Konstantan-Thermoelemente, die, in

Speckstein-Wasserglas isoliert eingebettet, zum Versuch in das Stahlrohr *b* hineingeschoben wurden. Die äusseren Lötstellen der Thermoelemente wurden in einem eisgefüllten Dewargefäss auf 0° C gehalten.

Der innerhalb des Steigrohres *B* verlaufende dünne Stahldraht war als Zweig einer Wheatstone-Brücke geschaltet. Durch Steigen oder Sinken des Quecksilbermeniskus im Steigrohre veränderte sich der Widerstand des Zweiges und erlaubte, auf einer Walzenbrücke auskompensiert, das jeweilige Volumen der im Kalorimeter befindlichen Flüssigkeit zu bestimmen, nachdem die Einstellung bei einer beliebig herausgegriffenen Temperatur als Nullstellung fixiert war. Der Verlauf der Änderung des Widerstandes des Stahldrahtes mit der Änderung des im Rohre *B* befindlichen Quecksilbervolumens war durch experimentelle Eichung festgestellt worden.

Temperaturmessung.

Die durch das Aufheizen des Kalorimeters entstandene Temperaturerhöhung wurde durch Messung der EMK des im Rohre *B* untergebrachten Thermoelements gemessen und zwar wurde vom Zeitpunkt der Heizung ab zu Anfang alle Minute, später alle 5 Minuten die EMK durch Kompensation mit Hilfe eines Rapsschen Kompensationsapparates bestimmt. Die so entstandene Kurve zeigte den in der Fig. 3 dargestellten Verlauf. Das Aussehen der Temperaturkurve erklärt sich aus der Überlagerung zweier als *e*-Funktion verlaufender Vorgänge, der Ausbreitung der hineingeschickten Wärmeenergie von den Heizdrähten durch das gesamte Kalorimeter durch Leitung und der Wärmeverluste des Kalorimeters durch Strahlung und Leitung. Die gemessene Differenz zwischen der maximalen Temperatur T_m und der Anfangstemperatnr T_0 kann nicht als die wirkliche der in das Kalorimeter hineingeschickten Energiemenge entsprechende Temperaturerhöhung betrachtet werden; denn zu der Zeit, wo das Thermometer die Temperatur T_m erreicht, hat bereits der Wärmeverlust durch Leitung im Ansatzrohr und den Zuführungsdrähten zum Kalorimeter, sowie durch Strahlung gegen die umgebende Gefässwand begonnen (die Öfen *Ha* und *Ha'* wurden beim Versuch nicht mit dem Kalorimeter zusammen aufgeheizt, sondern auf der konstanten Temperatur T_0 gehalten). In der Tat war schon vor dem Erreichen der Temperatur T_m im Thermometer eine Temperatursteigerung des das Kalorimeter umgebenden Kupfermantel am Thermoelement *DI* festzustellen. Die an Stelle der offensichtlich zu niedrigen Temperatur T_m in die Rechnung eintretende

wahre Temperatur T_w wurde nach einem früher[1]) angegebenen Verfahren bestimmt.

Der absteigende Ast der Temperaturkurve, dessen Abweichung von der Horizontalen durch die auftretenden Wärmeverluste entsteht, hat als e-Eunktion eine konstante Subtangente. Eine einfache Überlegung zeigt nun, dass das von der Kurve, der Abszisse und der zu einer Zeit t'

Fig. 3.

gehörenden Ordinate gebildete Flächenstück F dividiert durch die Länge der Subtangente eine Korrektur ergibt, die an die Ordinate nach oben angetragen, die Temperatur T_w liefert. Bei der Wahl von t' ist nur zu beachten, dass $(t' - t_0)$ zwar möglichst klein genommen wird, um die errechnete Korrektur in kleinen Grenzen zu halten, dass aber andererseits $(t' - t_0)$ so gross ist, dass die an dieser Stelle lau-

[1]) K. Bennewitz und E. Splittgerber, Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 49 (1926).

fende Kurve bereits eine reine Abkühlungsfunktion ist und eine Einwirkung der Aufheizung nicht mehr stattfindet. Man erkennt das Eintreten dieses Zeitpunktes am Konstantwerden der Subtangente. Die gestrichelte Kurve zeigt den Verlauf der Temperatur nach Einsetzen der Korrekturrechnung. Eine andere Möglichkeit T_w wenigstens angenähert zu erhalten besteht darin, dass man den absteigenden Ast der Temperaturkurve nach links graphisch extrapoliert bis zu dem Punkte, wo das extrapolierte Kurvenstück die Ordinate von t_0 schneidet.

Die angegebene erste Extrapolationsmethode hat zur Voraussetzung, dass während des Versuchs das das Kalorimeter umgebende Gefäss mit den Öfen *Ha* und *Ha'* die konstante Temperatur T_0 beibehält, eine Forderung, die durch Regulieren des Aussenheizstroms erfüllt werden konnte, deren Erfüllung aber wegen der verhältnismässig kleinen Wärmekapazität des Vakuumgefässes Schwierigkeiten bot und öfters Fehlmessungen veranlasste. Änderungen von T_0 des Aussengefässes zeigten sich durch Inkonstanz der Subtangente. Ferner verlangt die Methode, dass der Temperaturanstieg im Thermoelement zugleich mit dem Einsetzen der unvermeidbaren Wärmeverluste beginnt. Denn fängt die Aussenfläche des Kalorimeters an, Wärme auszustrahlen, noch ehe das Innere mit dem Thermoelement sich erwärmt hat, so geht eine gewisse Energiemenge für die Messung verloren, die sich im Verlauf der Temperaturkurve nicht auswirkt, daher auch durch Korrektur nicht erfasst werden kann. Setzen die Wärmeverluste zu spät ein, so läuft der aufsteigende Ast der gemessenen Temperaturkurve zu steil; T_m wird zu hoch, das Flächenstück F und damit auch die Korrektur fällt zu gross aus.

Ein Vorteil der Extrapolationsmethode ist es, dass die Grösse des Temperaturabfalles nach Erreichung von T_m theoretisch keine Rolle spielt.

Die Eichung des Thermoelements wurde mit Benutzung der Siedepunkte von Wasser, Chlorbenzol, Anilin und Naphthalin sowie des Schmelzpunktes von Naphthalin in bekannter Weise vorgenommen. Durch diese Eichung wurden die Punkte festgelegt:

T. (C) in Grad	E. in Volt	T. (C) in Grad	E. in Volt
0	0	183·56	$43940 \cdot 10^{-5}$
99·65	$22256 \cdot 10^{-5}$	183·33	$43889 \cdot 10^{-5}$
99·91	$22304 \cdot 10^{-5}$	183·36	$43910 \cdot 10^{-5}$
132·50	$30401 \cdot 10^{-5}$	217·60	$53430 \cdot 10^{-5}$
183·60	$43960 \cdot 10^{-5}$		

Ferner wurde der Gefrierpunkt von Naphthalin zur Eichung benutzt. Unter Berücksichtigung der erhaltenen Fixpunkte liess sich die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes von der Temperatur der erwähnten Lötstellen mit genügender Genauigkeit als eine Gleichung zweiten Grades darstellen, welche zur Berechnung der Zwischenwerte benutzt wurde. Die gefundene Gleichung lautete:

$$E = 204{\cdot}33 \cdot T + 0{\cdot}18953\, T^2.$$

Eichung des Steigrohres.

Die Eichung des im Steigrohre B befindlichen Quecksilbervolumens in seiner Abhängigkeit vom jeweiligen Nullpunkt der Wheatstonebrücke wurde durch Messung der bei Vergrösserung der Quecksilbermenge um ein gemessenes Volumen eingetretenen Veränderung der Nullstellung der Brücke durchgeführt.

Zur Eichung wurde in das Gewinde a ein Glashahn eingekittet, der zunächst geschlossen blieb, während durch das oben an dem Steigrohre B endende Kupferrohr die Apparatur bis zur Entladungsfreiheit evakuiert wurde. Dann wurde der Glashahn unter Quecksilber geöffnet und ein Quantum Quecksilber eingesogen. Nachdem das Kalorimetergefäss und das Steigrohr bis nahe an den Eisenstift s heran mit Quecksilber gefüllt waren, was an dem Kleinwerden des Stahldrahtwiderstandes erkannt wurde, wurde der Glashahn geschlossen und Luft in den oberen Teil des Steigrohres eingelassen. Die Lage des Nullpunktes auf der Wheatstonebrücke wurde abgelesen und dann durch den Glashahn ein gemessenes Quecksilbervolumen abgelassen. Der entstehende neue Nullpunkt wurde festgestellt und in derselben Weise fortgefahren, bis das Steigrohr (es fasste etwa 120 cm) entleert war. Geeicht wurde alle 1 bis 1·5 cm, ein Intervall, das wegen der inneren Ungleichmässigkeiten des Steigrohres so klein genommen werden musste. Nachdem durch öfters wiederholte Eichungen die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte sichergestellt war, wurde die sich ergebende Kurve zu den Messungen benutzt.

Versuche.

Vor den mit Äthyläther ausgeführten Versuchen wurde zunächst die Wärmekapazität des Kalorimetergefässes leer bei 32° gemessen. Sie ergab sich zu 79·1 cal./Grad. Mit Quecksilber gefüllt ergab sich für Kalorimeter und Inhalt eine Wärmekapazität von 128·0 cal./Grad bei der Temperatur $T = 32{\cdot}5°$ C. Daraus folgte mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Daten über die spezifische Wärme des Queck-

silbers für das Kalorimetergefäss ein Volumen von 108·4 cm³. Die benutzten Daten über Quecksilber wurden den Angaben von Landolt-Börnstein entnommen. Aus der beobachteten Ausdehnung des im Kalorimeter befindlichen Quecksilbers bei einer Erwärmung zwischen gemessenen Temperaturen ergab sich für das Volumen $V = 107{\cdot}0$ cm³ und $V = 108{\cdot}9$ cm³. $V = 108{\cdot}4$ cm³ wurde als wahrscheinlichster Mittelwert angenommen.

Die Füllung des Kalorimeters mit Quecksilber erfolgte in ähnlicher Weise, wie bei der Beschreibung der Steigrohreichung ausgeführt wurde, nur wurde vor dem Evakuieren der Apparatur das das Thermoelement aufnehmende Stahlrohr in das Gewinde *a* eingeschraubt und die Verschraubung mit Picein gedichtet. Durch das oben an das Steigrohr angesetzte Kupferrohr wurde wie oben die Apparatur evakuiert, während das Quecksilber durch ein in das daneben sitzende konische Gewinde eingekittetes Glasrohr eingezogen wurde.

Vor der Füllung mit Äther wurde die Apparatur mit reichlich Quecksilber gefüllt, so dass der Quecksilberspiegel im Steigrohr nahe dem durch den Hartgummikonus geführten Eisenstift *s* stand. Über der Quecksilberoberfläche befand sich Luft von Atmosphärendruck. Dann wurde auf das konische Gewinde ein als Manometer wirkendes gebogenes Glasrohr, das mit dem unteren Ende in Quecksilber tauchte, aufgekittet. Das Kupferrohr am oberen Ende des Steigrohres war mit der Wasserstrahlpumpe oder der freien Atmosphäre durch Drehung eines Hahnes zu verbinden.

Nun wurde unter Quecksilber die Verschraubung *a* gelöst und das Stahlrohr *b* herausgezogen. Gleichzeitig wurde durch Betätigung des zur Wasserstrahlpumpe führenden Hahnes dafür gesorgt, dass das Ausströmen einer zu grossen Quecksilbermenge aus dem Steigrohre, aber auch das Durchsteigen von Luftblasen in das Kalorimeter hinein vermieden wurde.

Durch eine in das umschliessende Stahlrohr eingeführte Glaskapillare, die bis in das Kalorimetergefäss hineinreichte, um das Ankleben von Ätherblasen im Stahlrohr zu verhüten, wurde eine gemessene Menge Äther (12·07 g) durch Quecksilberdruck in das Kalorimeter gepresst und danach die Kapillare mit Quecksilber gründlich nachgespült. Nach Entfernung des Glasrohres wurde durch Betätigung des am oberen Ende des Steigrohres angebrachten Dreiwegehahnes der Quecksilberspiegel im Steigrohr auf eine gewünschte Höhe gebracht, das Stahlrohr *b* wieder eingesetzt und die Verschraubung *a* unter Quecksilber mit Picein gedichtet und verschlossen.

Vor den Versuchen wurde zunächst stets bei laufender Kühlung und ausgeschalteten Öfen nach Eintritt des Temperaturgleichgewichtes (dieser Zustand wurde angenommen, wenn das Thermoelement im Kalorimeter 15 Minuten lang eine auf 0·006° C konstante Temperatur zeigte) der Stand des Quecksilberspiegels im Steigrohre B festgestellt, alsdann die Öfen auf die Temperatur gebracht, bei der die Messung stattfinden sollte, und nach abermals eingetretenem Temperaturgleichgewicht der Quecksilberstand im Steigrohre wieder abgelesen. Aus beiden Ablesungen ergab sich bei der mit Quecksilber gefüllten Apparatur aus dem bekannten Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers eine Kontrolle für die Volumenbestimmung des Kalorimeters, bei der Ätherfüllung der gesuchte Ausdehnungskoeffizient des Äthers.

Allerdings konnten diese Messungen nur einen Mittelwert des Ausdehnungskoeffizienten über ein verhältnismässig grosses Temperaturintervall geben, so dass auch diese Bestimmungen lediglich zur Kontrolle durchgerechnet wurden, während die für höhere Temperaturen angegebenen Zahlen aus Messungen über kleine Intervalle ($< 3°$) gewonnen wurden. Bei den eben beschriebenen Messungen wurde das Zuführungsrohr zum Kalorimeter bis zum Ofen Ha miterwärmt. Hierbei wirkte das Volumen des das Thermometerrohr b umgebenden Quecksilbers im Zuführungsrohr als „schädlicher Raum"; doch konnte diese Korrektur rechnerisch erfasst werden und erwies sich ausserdem als so klein, dass sie vernachlässigt werden konnte.

War die Temperatur des Kalorimetergefässes 15 Minuten lang auf 0·006° konstant geblieben, — das Eintreten dieses Zustandes erforderte bei höheren Temperaturen oft eine Wartezeit von 10 bis 12 Stunden — so wurde vermittelst des automatischen Einschalters der Stromkreis durch Hi geschlossen und dadurch das Kalorimeter aufgeheizt. Da die Heizzeit durch die Konstruktion des Einschalters festgelegt war, wurde, um verschieden starke Temperaturerhöhungen zu erhalten, der Heizstrom entsprechend eingestellt.

Es wurde mit Heizströmen zwischen 0·7 Amp. bis 1.1 Amp. und mit Temperaturerhöhungen von 1·2° bis 3·0° gearbeitet. Zum Regulieren des Heizstromes diente ein mit einem Satz von Osram-Glühlampen ausgerüsteter Widerstandskasten, der neben der Reguliermöglichkeit die im Leitungsnetz auftretenden Spannungsschwankungen hinreichend abpufferte.

Beim Aufheizen des Kalorimeters änderten die heizenden Drähte des Ofens Hi ihren Widerstand, so dass während der Heizzeit die Stromstärke des Heizstroms fiel, und die Spannung an den Zuleitungen

zum Ofen stieg. Infolge der Pufferwirkung der vorgeschalteten Glühlampen stieg nun die Spannung an den Enden der Heizwicklung weit stärker, als der Stromabfall erwarten liess. Da beide Änderungen, die der Stromstärke wie die der Spannung, lineär mit der Zeit verliefen, wurde für die Energieberechnung das Mittel zwischen den Anfangs- und Endwerten der Stromstärke und der Spannung genommen.

Die Heizzeit betrug 26·5 Sekunden. Nach Beendigung der Heizung wurde in kurzen Zeitabständen (anfangs alle 1 bis 2 Minuten, gegen Ende der Messung alle 5 Minuten) die Temperatur im Kalorimeter bestimmt und graphisch aufgenommen. Die Messung wurde von Beginn der Heizung an zwischen 45 Minuten und 80 Minuten lang fortgesetzt und der Gang der Temperatur beobachtet. Die Messung der Temperaturerhöhung wurde dann, wie oben angegeben, durchgeführt.

Fehler in der Temperaturmessung.

Bei der Beschreibung des angewandten Temperaturmessverfahrens wurde hervorgehoben, dass die beschriebene Extrapolationsmethode für ein Kalorimeter mit aussen liegendem Thermometer erdacht ist, so dass die Temperaturmessung zugleich ein Mass der Strahlung abgibt. Die Wärmeleitung aus der Kalorimeterwand in die zu messende Flüssigkeit war durch Lamellen der inneren Kalorimeterwand erleichtert, so dass der Anstieg des Thermometers noch während der Heizzeit, etwa 5 bis 10 Sekunden nach dem Einschalten des Heizstroms begann. Gleichzeitig zeigte sich durch das aussen an das Kalorimeter angelegte Thermoelement *Di* auch die Erwärmung des äusseren Kupfermantels, so dass ungefähr zugleich mit dem Eintritt der maximalen Temperatur T_m im Thermometer auch ein maximaler Ausschlag des Instrumentes *Di* zu beobachten war. Doch konnten diese Zeiten nicht genau gemessen werden. Ein Fehler in der Temperaturmessung konnte infolge der Anordnung der Heizung am äusseren Mantel des Kalorimeters bei im Inneren des Gefässes liegendem Thermoelement durch zu frühes Einsetzen der Strahlungsverluste vor dem Anstieg des Thermometers entstehen.

Im Höchstfalle konnten die Wärmeverluste durch Strahlung nach den oben angegebenen Beobachtungen 10 Sekunden vor Beginn des Thermometeranstiegs eintreten. Die durch Leitung im Quecksilberrohre *b* entstehenden Verluste konnten, da sie ja am Thermoelement entlang verlaufen mussten, nur zugleich mit dem Temperaturanstieg im Thermometer beginnen. Als Fehlerquelle kamen also lediglich die Strahlungsverluste in Betracht.

Es sei angenommen, die Strahlung beginne zugleich mit der Heizung, während das Thermometer erst nach 10 Sekunden zu steigen beginnt. Ferner werde die Wand des Kalorimeters zugleich mit der äusseren Kupferhülle erwärmt, ohne dass Wärmeverluste durch Leitung von der Wand nach dem Inneren des Kalorimeters auftreten. Ausserdem wirke der Kupfermantel als schwarzer Strahler. Durch diese Annahmen wird der für Strahlungsverluste angesetzte Fehler sicher zu gross. Dann erwärmt sich die Kalorimeterwand bei einer Wärmekapazität von ungefähr 70 cal /Grad durch einen 10 Sekunden dauernden Strom von 46 Watt/sec. (höchste verwendete Wattzahl) um

$$\frac{46 \cdot 10 \cdot 0{\cdot}2389}{70} = 1{\cdot}57^{\circ}$$

und strahlt während dieser Zeit wie ein Körper von der gleichförmigen Temperatur $T + 0{\cdot}8^{\circ}$ gegenüber dem äusseren Vakuumgefäss T. Annommen, die Messung gehe bei der höchsten verwendeten Temperatur von $T = 488^{\circ}$ abs. vor sich, so sind die Strahlungsverluste bei einer Oberfläche von 200 cm²: $1{\cdot}366 \cdot 10^{-12}(488{\cdot}8^4 - 488{\cdot}0^4)\, 10\; 200 = 1{\cdot}02$ $\frac{1{\cdot}021}{291{\cdot}2} \cdot 100 = 0{\cdot}35\,\%$ der insgesamt während der Heizzeit 26·5 Sekunden in das Kalorimeter hineingeschickten Energie. Dem entspricht bei einer gemessenen Temperaturerhöhung des Kalorimeters von 2° während eines Versuchs ein Fehler in der Temperaturmessung von 0·0075°.

Der durch die Anordnung der Heizung entstehende Fehler liegt also sicher unter 0·008°; kann daher vernachlässigt werden, zumal die Messungen zunächst mit Quecksilber, dann mit Äther durchgeführt wurden und bei der Differenzbildung sich der Fehler noch weiter verringert.

Fehler in der Energiemessung.

Die zur Energiemessung verwendeten Instrumente gestatteten eine Ablesung bis auf 0·01 Amp. und 1·0 Volt; Tausendstel Ampere und zehntel Volt liessen sich schätzen. Daher musste ein Schätzungsfehler von 0·001 Amp. und 0·1 Volt in Betracht gezogen werden.

Das Messresultat konnte also zwischen den Grenzen liegen:

$$\text{Energie} = \left(\frac{i_1 + i_2}{2} \cdot \frac{e_1 + e_2}{2}\right) t'$$

und

$$\text{Energie}' = \frac{(i_1 + \Delta i_1) + (i_2 + \Delta i_2)}{2} \cdot \frac{(e_1 + \Delta e_1) + (e_2 + \Delta e_2)}{2}\, t'$$

$$= \left(\frac{i_1 + i_2}{2} + \frac{\Delta i_1 + \Delta i_2}{2}\right) \cdot \left(\frac{e_1 + e_2}{2} + \frac{\Delta e_1 + \Delta e_2}{2}\right) t'$$

wobei $\Delta i = 0{\cdot}001$ Amp. und $\Delta e = 0{\cdot}1$ Volt waren. Die Messungenauigkeit betrug also:

$$\text{Energie} - \text{Energie}' = \left(\frac{e_1 + e_2}{2} \cdot \frac{\Delta i_1 + \Delta i_2}{2} + \frac{i_1 + i_2}{2} \cdot \frac{\Delta e_1 + \Delta e_2}{2}\right) t'$$

$$= \left(\frac{e_1 + e_2}{2} \cdot 0{\cdot}001 + \frac{i_1 + i_2}{2} 0{\cdot}1\right) t'.$$

Das Glied:

$$\frac{(\Delta i_1 + \Delta i_2) \cdot (\Delta e_1 + \Delta e_2)\, t'}{2} = 0{\cdot}0002\; t' \text{ Watt/sec.}$$

konnte als sehr klein vernachlässigt werden.

Im Höchstfalle erreichte der mögliche Fehler daher einen Betrag von

$$\frac{\frac{e_1 + e_2}{2} \cdot 0{\cdot}001 + \frac{i_1 + i_2}{2} 0{\cdot}1}{\frac{e_1 + e_2}{2} \cdot \frac{i_1 + i_2}{2}} \cdot 100 = \left(\frac{0{\cdot}002}{i_1 + i_2} + \frac{0{\cdot}2}{e_1 + e_2}\right) \cdot 100\,\%$$

der verwendeten Energiemenge.

Bei den schwächsten verwendeten Strömen

$$i_1 = 0{\cdot}845 \text{ Amp.};\; e_1 = 30{\cdot}8 \text{ Volt}$$
$$i_2 = 0{\cdot}844 \;\;„\;\; ;\; e_2 = 31{\cdot}4 \;\;„$$

ergibt sich der grösste mögliche Fehler zu $0{\cdot}45\,\%$.

Fehler in der Volumenmessung.

Für die Bestimmung der Fehlergrenzen bei der Messung des jeweiligen Volumens der im Kalorimeter befindlichen Äthermenge kamen in erster Linie Ablesefehler an der Walzenbrücke in Betracht. Die Differenz von 1 cm³ Quecksilber im Rohre B entsprach durchschnittlich im Intervall 1·8 Skalenteilen auf der Einteilung der Brücke, wobei die letzte Stelle durch Schätzung gewonnen wurde. 0·1 cm³ entspräche also etwa 0·2 Skalenteilen. Die Ablesungsunsicherheit zu 0·1 Skalenteilen gerechnet, ergäbe sich ein Fehler von 0·05 cm³ in der Volumenbestimmung. Für die Grösse der Wärmekapazität des Kalorimeters bedingte dieser Fehler eine Schwankung um höchstens

$$0{\cdot}05 \cdot 13{\cdot}59 \cdot 0{\cdot}033\; T = 0{\cdot}0224\; T \text{ cal.}$$

Bei den zwischen 1° und 3° betragenden T und den zwischen 166 cal. und 365 cal. variierten Energiemengen belief sich dieser Fehler auf einige Zehntel pro Mille.

Fehlmessungen infolge von während der Messung eintretenden Temperaturschwankungen konnten ebenfalls als ausgeschlossen gelten.

Denn der unter dem Kalorimeter angebrachte Kühler genügte zum Fortschaffen der aus dem Ofen *Ha'* zuströmenden Wärmemengen; anderenfalls hätte sich eine Erwärmung der Apparatur bei oft tagelangem Heizen zeigen müssen. Störungen durch den Betrieb des Ofens konnten also nicht eintreten.

Schwankungen der Zimmertemperatur aber um mehr als 2° hätten die Temperaturkonstanz des Kalorimeters gestört und wurden vermieden. Eine Temperaturschwankung von 2° konnte indessen das im Rohre *B* vorhandene Quecksilbervolumen von (höchstens) 100 cm³ nur um 0·036 cm³ ändern, lag also unterhalb der Messmöglichkeit.

Sonstige Fehlerquellen.

Fehler in der Energiemessung durch ungleichmässig schnelles Ausströmen des Quecksilbers aus dem Rohre des automatischen Stromschlüssels waren nicht zu berücksichtigen, da die Prüfung der Fallzeit durch Messungen mit der Stoppuhr keine messbaren Unregelmässigkeiten der Heizzeit t' erkennen liessen. Später durch Herrn Krauss vorgenommene Nachprüfungen des Stromschlüssels an der Hand von Pendelversuchen ergaben ebenfalls weitgehende Unabhängigkeit der Heizzeit von Schwankungen der Zimmertemperatur.

Bei den mit Quecksilberfüllung des Kalorimeters durchgeführten Messungen wurde unter Atmosphärendruck gearbeitet, während das Quecksilber bei den Messungen mit Ätherfüllung unter einem Druck von 40 Atm. stand. Die Änderungen der spezifischen Wärme des Quecksilbers mit dem Druck ergibt sich aus dem zweiten Hauptsatz:

$$\left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p.$$

Für Quecksilber gilt, wie durch Vergleich mit den sehr genau gemessenen Werten der Literatur an Hand des Landolt-Börnstein festgestellt wurde, innerhalb des Bereichs der gemachten Messungen die Formel:

$$v = v_0\left(1 + 0{\cdot}018182 \cdot \frac{t}{100} + 7{\cdot}8 \cdot 10^{-9}\, t^2\right)$$
$$= v_0\,(1 + 1{\cdot}8182 \cdot 10^{-4}\, t + 7{\cdot}8 \cdot 10^{-9}\, t^2),$$

daher ist: $$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = 1{\cdot}8182 \cdot 10^{-4} \cdot v_0 + 1{\cdot}56 \cdot 10^{-8} \cdot t \cdot v_0$$

$$\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 1{\cdot}56 \cdot 10^{-8} \cdot v_0\,.$$

Setzt man $v_0 = \frac{1}{13{\cdot}596}$, so ist:

$$\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = \frac{1\cdot56\cdot10^{-8}}{13\cdot596}\,\text{cm}^3/\text{Grad}^2 = \frac{1\cdot56\cdot10^{-11}}{13\cdot596}\cdot24\cdot205\ \text{cal.}$$

Die Änderung der spezifischen Wärme des Quecksilbers mit dem Druck beträgt also: $2{\cdot}777\cdot10^{-11}\cdot T$ cal. pro Atmosphäre, und liegt daher weit unter der Messgenauigkeit des verwendeten Apparates.

Der im Verlaufe der verschiedenen Messungen auftretende Druckunterschied, der durch verschieden hohen Stand des Quecksilberspiegels im Steigrohr hervorgerufen wurde, betrug im Höchstfalle weniger als eine halbe Atmosphäre und konnte daher keinen messbaren Einfluss auf die Grösse der spezifischen Wärme des Äthers ausüben.

Zusammenfassung der Fehlerquellen.

Die zu Ungenauigkeiten der Messresultate beitragenden Fehler ergaben sich nach den angestellten Betrachtungen hauptsächlich aus den Energiemessfehlern zu höchstens 0·45 % der Energiemenge. Der infolge der Anordnung des Ofens am äusseren Mantel des Kalorimeters auftretende Fehler von höchstens 0·35 % der Gesamtenergie blieb bei allen Versuchen derselbe und beeinflusste daher bei der Berechnung der spezifischen Wärme des Äthers aus den gemessenen Kurven das Resultat nicht.

Es konnte infolgedessen für die Messresultate sicherlich eine Genauigkeit von $\pm$ 0·25 cal. angenommen werden, was mit den Abweichungen der gemessenen Punkte von der wahrscheinlichsten Kurve übereinstimmte. Für die Angaben für c_p des Äthers ergab sich daraus eine Genauigkeit von $\pm$ 0·05 cal.

Ergebnisse.

Aus der Volumenmessung ergaben sich für das spezifische Volumen v des Äthers unter dem Druck $p = 40$ Atm. folgende Resultate:

T	v	T	v
33	1·43	195·0	2·95
84·3	1·57	195·3	2·96
105·0	1·64	195·6	2·96
145·9	1·90	196·1	2·98
185·3	2·47	197·7	3·31
185·5	2·47	200·1	3·67
186·4	2·47	200·5	3·75
192·5	2·66	204·5	4·48
$T_k = 193{\cdot}8^\circ$		205·2	4·61
		205·5	4·66
		215·2	6·54
194·5	2·94	215·3	6·55

Während nach Messungen von Young die spezifischen Volumina des Äthers, gemessen unter dem Druck des gesättigten Dampfes, diese Werte annahmen:

T	v	T	v
20	1·4015	130	1·7921
30	1·4247	140	1.8570
40	1·4505	150	1·9308
50	1 4784	160	2·021
60	1·5015	170	2·147
70	1·5309	180	2·343
80	1·5620	185	2·489
90	1·6000	190	2·730
100	1·6380	193	3·030
110	1·6829	$T_k = 193·8$	3·809
120	1·7349		

Beide Resultate zeigen bei tiefen Temperaturen befriedigende Übereinstimmung, während sich in der Nähe der kritischen Temperatur Abweichungen infolge der rasch zunehmenden Kompressibilität des Äthers bemerkbar machen, da in dieser Arbeit der verwendete Druck von 40 Atm. über dem kritischen Druck des Äthers (nach Young ist $p_k = 35·61$ Atm., nach Galitzine 36·28 Atm., nach Schamhardt 36·90 Atm.) liegt.

Das spezifische Volumen des Äthers ergab sich andererseits aus einer van der Waalsschen Zustandsgleichung, deren Konstanten a und b von Young für Äther mit:

$$a = 3464 \cdot 10^{-5}$$
$$b = 6002 \cdot 10^{-6}$$

angegeben werden, zu folgenden Werten:

T	v	T	v
184·25	3·566	200·75	4·263
186·56	3·627	201·81	4·325
192·11	3·805	203·01	4·472
$T_k = 193·8^{\circ}$		204·07	4·393
		206·39	4·988
		207·32	5·197
195·14	3·929	208·30	5·441
195·78	3·959	211·03	6·052
196·99	4·019	214·74	6·711
198·07	4·080	216·78	6·983
199·94	4·202		

wobei $p = 40$ Atm. angesetzt wurde. In der Nähe der kritischen Temperatur weichen diese errechneten Werte von den gemessenen

ab, etwa 20° oberhalb der kritischen Temperatur gehen sie in die Kurve der gemessenen Werte über. In die nachstehende graphische Darstellung (Fig. 4) sind die drei Kurven eingetragen, und zwar sind die mit $\times$ bezeichneten Punkte von Young unter dem jeweiligen Sättigungsdruck der Substanz gemessen worden, die mit $\cdot$ bezeichneten aus der Zustandsgleichung errechnet, die mit $\odot$ markierten in dieser Arbeit gemessen.

Für $\frac{dv}{dT}$ und den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{v}\frac{dv}{dT}$ ergeben sich aus den gemessenen Werten von v folgende Grössen:

T	$\frac{dv}{dT}$	α	T	$\frac{dv}{dT}$	α
60	0·0028	0·00206	198·1	0·172	0·127
95	0·0034	0·00252	198·3	0·175	0·129
125	0·0053	0·0039	202·3	0·184	0·136
165	0.0145	0·0107	202·5	0·182	0·134
189	0·0272	0·0200	205·0	0·180	0·133
193·5	0·140	0·103	210·9	0·093	0·0685
195·3	0·167	0·123	210·4	0·091	0·0670
196·6	0·167	0·123			

Fig. 4.

Die den Verlauf der c_p-Kurve bestimmenden Punkte wurden aus den gemessenen Daten nach folgenden Tabellen berechnet:

T	$V(Hg)$	V (Äther)	$(M\,Hg)$	C (gem.)	$C(Hg)$ ber.	C (Äther)	c
35	91·1	17·3	1230·67	47·7	40·7	7·0	0·58(0)
84·3	89·5	18·9	1198·41	47·6	39·1	8·5	0·70(4)
105·0	88·6	19·8	1181·92	47·9	38·4	9·5	0·78(7)
145·9	85·5	22·9	1132·19	48·1	36·3	11·8	0·97(8)
185·3	78·6	29·8	1033·43	48·5	32·8	15·7	1·30(1)
185·5	78·6	29·8	1033·43	48·4	32·8	15·6	1·29(2)
186·4	78·6	29·8	1033·43	48·5	32·8	15·7	1·30(1)
192·5	75·7	32·7	994·09	48·6	31·5	17·1	1·41(7)
194·5	74·2	34·2	973·88	47·9	30·8	17·1	1·41(7)
195·0	73·5	34·9	964·69	47·5	30·5	17·0	1·40(8)
195·3	73·4	35·0	963·30	43·4	30·4	13·0	1·07(7)
195·6	73·4	35·0	963·30	43·3	30·4	12·9	1·06(9)
196·1	72·4	36·0	950·03	40·0	30·0	10·0	0·82(9)
197·7	67·8	40·6	889·46	34·7	28·1	6·6	0·54(7)
200·1	62·8	45·6	823·50	30·7	26·0	4·7	0·38(9)
200·5	62·5	45·9	819·50	29·0	25·9	3·1	0·25(7)
204·5	52·9	55·5	693·04	23·2	21·8	1·4	0·11(6)
205·2	51·7	56·7	677·27	22·4	21·4	1·0	0·08(3)
205·5	50·3	58·1	658·98	22·5	20·8	1·7	0·14(1)
215·2	26·6	81·8	347·82	17·7	10·9	6·8	0·56(3)
215·3	26·6	81·8	347·82	17·9	10·9	7·0	0·57(1)

Dabei steht in der ersten Spalte die mittlere Temperatur des Kalorimetergefässes in Celsiusgraden, in der zweiten das bei der Messung im Kalorimeter befindliche Volumen Quecksilber, in der dritten das entsprechende Volumen Äther, in der vierten die nach den bei Quecksilber bekannten Daten errechnete Masse des im Kalorimeter befindlichen Quecksilbers. Die in der fünften Spalte angegebene, beim Versuch gemessene Wärmekapazität des Kalorimeterinhalts ergibt nach Abzug der aus den bekannten spezifischen Wärmen des Quecksilbers errechneten und in Spalte 6 eingetragenen Wärmekapazitäten der gesamten Quecksilbermengen die in Spalte 7 angegebenen Wärmekapazitäten des Äthers. Aus diesen wurden durch Divisionen mit den im Kalorimeter befindlichen Äthermengen die c_p-Werte bestimmt. Zum Vergleich wurden die früher gemessenen Werte für c_p:

T in Grad	c_p	Beobachter
30	0·547	Regnault ($p = 1$ Atm.)
60	0·544	Lussana ($p = 1$ Atm.)
60	0·540	„ ($p = 954$ Atm.)
78	0·718	„ ($p = 93$ Atm.)

T in Grad	c_p	Beobachter
80	0·690	Sutherland
120	0.803	„
140	0·822	de Heen
180	1·041	„
185	0·547	„ (Äther gasförmig)

Fig. 5.

in das Bild der c_p-Kurve (Fig. 5) mit eingetragen. Ausser den eingetragenen Werten wurden von de Heen für den Druck $p = 50$ Atm. in nachstehenden Intervallen folgende c gemessen:

150 bis 200° . . . . . $c_p = 1{\cdot}128$ cal./Grad
200 bis 250° . . . . . $c_p = 1{\cdot}277$ cal./Grad
250 bis 300° . . . . . $c_p = 0{\cdot}940$ cal./Grad.

Diese Werte wurden nicht zum Vergleich herangezogen, da eine Umrechnung der angegebenen mittleren spezifischen Wärmen auf wahre spezifische Wärmen wegen der sehr grossen Intervalle und der in der Nähe der kritischen Temperatur auftretenden steilen Schwan-

kungen des c_p-Wertes benutzbare Vergleichungsresultate nicht ergeben hätte.

Die erhaltene c_p-Kurve zeigt einen durch den über dem kritischen Wert liegenden Druck bestimmten Verlauf. Die Kurve müsste, unter dem kritischen Druck gemessen, am kritischen Punkte unendlich grosse c_p-Werte ergeben und dann steil ins Endliche zurückkehren. Auch die gemessene Kurve zeigt den steilen Anstieg dicht unterhalb der kritischen Temperatur und den noch steileren Abfall, der unmittelbar nach Überschreitung der kritischen Temperatur einsetzt, doch bleiben alle gemessenen Werte im Bereich von 0 bis 1·5 cal./Grad. Bei einem sehr plötzlichen Anstieg der Kurve und ebenso plötzlichen Abfall würde nun zwar auch das zur Messung verwendete kleine Intervall von ungefähr 2° eine mittlere spezifische Wärme liefern, von deren Grösse Schlüsse auf den Verlauf der wahren Kurve kaum gezogen werden könnten, doch hätte sich immerhin eine höhere Lage der fraglichen Punkte als die gemessene ergeben müssen.

Versuche mit noch kleineren Messintervallen, die Temperaturerhöhung wurde versuchsweise zwischen 0·5 und 1° variiert, ergaben Fehlresultate infolge der zu gross werdenden Messungsungenauigkeiten.

Der nach Überschreitung der kritischen Temperatur einsetzende Abfall der c_p-Kurve ist, wie sich durch Betrachtung der Temperaturgrenzen des Abfallgebietes (von 195 bis 205°) und Vergleich mit dem Messintervall von höchstens 2° ergibt, reell und nicht durch Mittelwertbildung hervorgerufen. Der vollkommene Gaszustand scheint sich danach erst 10 bis 15° über der kritischen Temperatur einzustellen, während unmittelbar oberhalb der kritischen Temperatur zwar keine Flüssigkeit mehr besteht, der vorhandene Stoff aber infolge des Auftretens von Schwankungserscheinungen schwer übersehbare Energieverhältnisse darbietet. Bestätigung der in diesem Abfallgebiet gemessenen Werte durch Vergleich mit in der Literatur angegebenen Daten konnte nicht erreicht werden, da sämtliche vorliegende Messungen, wie schon oben erwähnt, über so grosse Intervalle ausgeführt sind, dass aus den erhaltenen mittleren spezifischen Wärmen keine Schlüsse über den Verlauf der wahren Kurve möglich waren.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Apparatur angegeben, die es ermöglicht, zugleich die v, T-Beziehung einer Substanz bei konstantem Druck und ihre spezifische Wärme c_p direkt zu messen. Mit Hilfe dieser Apparatur wurde

vom Äthyläther die v, T-Kurve unter einem Druck von 40 Atmosphären aufgenommen und daraus der Ausdehnungskoeffizient und sein Gang mit der Temperatur bestimmt. Ferner wurde die spezifische Wärme c_p des Äthers unter dem Druck $p = 40$ Atm. und ihr Gang mit der Temperatur von 30° bis 215° C so bestimmt, dass infolge kleiner Temperaturerhöhung bei der Messung auch in grosser Nähe der kritischen Temperatur wahre spezifische Wärmen gemessen werden konnten.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
Oktober 1926.

Über absolute Werte von Elektrodenpotentialen.

Von

Marie Andauer.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 26.)

Im nachfolgenden wurde versucht, absolute Werte von Elektrodenpotentialen mittels eines neuen Verfahrens zu bestimmen. Die Grundlage des Verfahrens bildet der Zusammenhang zwischen der Stromintensität in einem ständig gleich stark ionisierten Gase und der Potentialdifferenz zwischen zwei das Gas begrenzenden, parallelen Metallplatten. Unterhalb des Grenzstromes kann man aus diesem Zusammenhang eine zwischen den Metallplatten bestehende unbekannte Potentialdifferenz ermitteln, indem man die dieser Potentialdifferenz entsprechende Stromintensität bestimmt. Es schien möglich, auf gleichem Wege zur Kenntnis der Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit zu gelangen. Hat man nämlich die Stromintensität in einem durch zwei parallele Metallplatten begrenzten Gase als Funktion der Spannung der Metallplatten bestimmt und ersetzt nun die eine Metallplatte durch die freie Oberfläche der Lösung, während man die andere mit dem in die Lösung getauchten Metall verbindet, oder benützt dieses als zweite Platte, so ergibt sich durch Messung der Stromintensität im Gase die zwischen der Lösung und dem in diese tauchenden Metall bestehende Spannung. Bei diesem Verfahren werden die möglicherweise an den Berührungsstellen von Metall und Gas, ferner Flüssigkeit und Gas und auch die zwischen Metall und Metall auftretenden Potentialdifferenzen vernachlässigt[1]. Nachfolgende Ergebnisse zeigen, dass diese Vernachlässigung in erster Annäherung berechtigt ist.

Es war nun zunächst meine Aufgabe, den Zusammenhang zwischen der Stromintensität in einem durch eine konstante Ionisationsursache ionisierten Gase und der Potentialdifferenz der das Gas begrenzenden

[1] Bezüglich der Potentialdifferenz Flüssigkeit | Gas vgl. F. B. Kenrick, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 648 (1896) und A. Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 38 (1924).

Platten möglichst genau zu bestimmen. Zu diesem Zweck habe ich die in Fig. 1 abgebildete Anordnung benützt. Dieselbe bestand aus einem α-Elektroskop, dessen Grundfläche eine mit einem feinmaschigen Messingdrahtnetz versehene Öffnung hatte (Fig. 2). Diese Grundfläche bildete die eine der oben erwähnten Platten, während die andere unterhalb dieser, parallel zu ihr, in einem Abstand von ungefähr 3 mm angebracht wurde. Die Luft zwischen dieser Metallplatte und der Grundfläche des Elektroskops wurde durch auf einen dicken Platindraht elektrolytisch niedergeschlagenes Polonium ionisiert. Der mit Polonium bedeckte Platindraht wurde an der geerdeten Grundfläche des Elektroskop neben der Öffnung befestigt (Fig. 2). Um durch Luftzug verursachte Beobachtungsfehler zu vermeiden, waren Elektroskop und Metallplatte durch einen Tuchmantel geschützt.

Fig. 1.

Fig. 2.

Zwischen der Metallplatte und der geerdeten Grundfläche des Elektroskops wurden verschiedene Spannungen (von + 4 bis — 4 Volt) eingeschaltet und die Zeit mittels Sekundenuhr gemessen, in der das Aluminiumblättchen im Elektroskop eine bestimmte Strecke zurücklegt. Man konnte die Fallzeiten durchschnittlich mit einem Fehler von einem Prozent bestimmen.

Die beobachteten Fallzeiten bei verschiedenen, einer Platte aus Weissblech gegebenen Potentialen sind in Tabelle 1 verzeichnet, welche sich auf zwei unabhängige Versuchsreihen bezieht. Fig. 3 stellt den Zusammenhang zwischen Fallzeit und Spannung graphisch dar und zwar für den Versuch 1 — der zweite gibt praktisch die gleiche Kurve. Als Abszisse ist die angelegte Spannung, als Ordinate die entsprechende Fallzeit aufgetragen. Die Kurve verläuft von + 4 bis + 2 Volt nahezu horizontal, beginnt dann langsam, beim Übergang zum negativen Potential stärker zu steigen und bei höherem negativen Potential wird die Kurve wieder flach, die Fallzeit nähert sich einem oberen Grenzwert. Der dem Übergang vom positiven zum negativen Potential ent-

sprechende, durch Extrapolation bestimmte Knickpunkt der Kurve hat die Abszisse 0, bzw. + 0·02 Volt.

Tabelle 1.

Potential der Blechplatte = V Volt, Fallzeiten Z_1 und Z_2.

V	Z_1	Z_2	V	Z_1	Z_2
+ 4·1	1 Min. 25 Sek.	1 Min. 26 Sek.	± 0	2 Min. 15 Sek.	2 Min. 24 Sek.
+ 3·48	1 „ 26 „	1 „ 26 „	− 0·21	2 „ 44 „	2 „ 52 „
+ 2·87	1 „ 25 „	1 „ 26 „	− 0·41	3 „ 27 „	3 „ 33 „
+ 2·05	1 „ 26 „	1 „ 26 „	− 0·61	4 „ 9 „	4 „ 33 „
+ 1·84	1 „ 28 „	1 „ 30 „	− 0·82	4 „ 58 „	5 „ 24 „
+ 1·43	1 „ 28 „	1 „ 29 „	− 1·02	5 „ 53 „	6 „ 7 „
+ 1·23	1 „ 29 „	1 „ 30 „	− 1·23	6 „ 33 „	6 „ 42 „
+ 1·02	1 „ 31 „	1 „ 33 „	− 1·43	7 „ 18 „	7 „ 17 „
+ 0·82	1 „ 33 „	1 „ 36 „	− 1·84	7 „ 59 „	8 „ 3 „
+ 0·61	1 „ 40 „	1 „ 42 „	− 2·05	8 „ 15 „	8 „ 14 „
+ 0·41	1 „ 47 „	1 „ 51 „	− 2·87	9 „ 8 „	8 „ 49 „
+ 0·21	2 „ „	2 „ 1 „	− 4·1	9 „ 26 „	9 „ 20 „

Fig. 3.

Die Entfernung zwischen der Elektroskopgrundfläche und der Blechplatte betrug bei diesen Versuchen 3 mm. Verändert man diese Entfernung um wenige Millimeter, so verändern sich die einzelnen Werte der Fallzeiten, doch der Knickpunkt der Kurve hat die gleiche Abszisse. Vergrössert man die Entfernung zwischen Blechplatte und Elektroskopgrundfläche noch mehr, so wird der Anstieg der Kurve weniger steil und die Bestimmung des Knickpunktes wird ungenau. Bei diesen und sämtlichen später ausgeführten Versuchen betrug die Entfernung des mit Polonium bedeckten Platindrahtes von der Öffnung 2 mm. Entfernt man den Draht von der Öffnung, so verschiebt sich der Knick-

punkt nach links und der Wert der zu dem Knickpunkt einer Kurve gehörigen Abszisse wird unbestimmt. Bringt man den Draht ganz an den Rand der Öffnung, so werden die Fallzeiten von dem Potential der Platte nahezu unabhängig.

Mit Hilfe des bei diesen Kurven gefundenen Knickpunktes können wir bestimmen, ob zwischen Metall und Luft eine Spannung besteht. Besteht eine solche, so werden die Fallzeiten und der Knickpunkt der Kurve vom Potential der an die Blechplatte grenzenden Luftschicht bestimmt. Ersetzt man die Blechplatte durch eine Platte aus anderem Metall, so tritt zwischen dieser und Luft eine andere Spannung auf. Bei gleichen dieser Metallplatte und der Blechplatte gegebenen Potentialen werden wir, da das Potential der an die beiden Platten grenzenden Luftschichten verschieden ist, verschiedene Fallzeiten beobachten und Kurven erhalten, deren Knickpunkt verschiedene Abszissen hat. Wenn zwischen Metall und Luft keine oder eine hier zu vernachlässigende Potentialdifferenz besteht, muss man bei einem Ersatz der Weissblechplatte durch andere Metalle Kurven erhalten, deren Knickpunkt eine Abszisse vom Werte 0 — 0·02 Volt hat.

Die mit der Weissblechplatte ausgeführten Versuche wurden mit Platten aus Zink, Kupfer, Antimon und Wismuth wiederholt. Von den Resultaten, die bei je zwei Parallelversuchen praktisch identische Kurven ergeben, gebe ich der Raumersparnis halber keine Tabellen, sondern nur in den Figuren 4 bis 7 die graphische Darstellung je eines Versuchs. Sämtliche Kurven haben einen Knickpunkt und zwar ist bei einer Platte aus Antimon (Fig. 4) das dem Knickpunkt entsprechende Potential 0 Volt, bei Zink (Fig. 5) 0 bzw. + 0·01 Volt, bei Wismuth (Fig. 6) + 0·04 bzw. + 0·05 Volt und bei Kupfer (Fig. 7) + 0·23 bzw. + 0·26 Volt. Die Oberfläche der Metalle wurde vor Benützung durch abschmirgeln gereinigt. Die Temperatur betrug bei diesen Versuchen durchschnittlich 22° C. Die Kurven zeigen einen mehr oder weniger steilen Verlauf je nach der Anzahl von Skalenteilen, die man das Aluminiumblättchen bei den verschiedenen Experimenten zurücklegen liess.

Wir sehen, dass bei einer zwischen Elektroskopgrundfläche und Metallplatte bestehenden durchschnittlichen Entfernung von 3 mm und bei einer 2 mm betragenden Entfernung des Poloniums von der Elektroskopöffnung mit verschiedenen Platten (Weissblech, Zink, Antimon, Wismuth) ausgeführte Versuche Kurven geben, deren Knickpunkt die Abszisse 0 oder wenige hundertel Volt entspricht. Eine Ausnahme bildet das Kupfer, bei welchem der Knickpunkt bei einem Spannungs-

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

unterschied von + 0·23 bzw. + 0·26 Volt gefunden wurde. Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens wurde noch nicht näher untersucht; ich habe die Absicht, das Verhalten der verschiedenen Metalle

Fig. 7.

zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung zu machen und will in dieser vorläufigen Mitteilung von dieser noch aufzuklärenden Ausnahme absehen.

Fig. 8.

Auf Grund der mit den Metallplatten erhaltenen Ergebnisse wurde nunmehr der Einzelpotentialsprung Metall | Lösung auf folgende Weise bestimmt. Die Metallplatte wurde durch die Oberfläche der Lösung ersetzt, dann zwischen die in die Lösung getauchte Elektrode und die geerdete Grundfläche des Elektroskops, wie bei den vorhergehenden Versuchen, der Reihe nach, verschiedene Spannungen eingeschaltet und die Fallzeit beobachtet. Das Potential der Lösung bei einem bestimmten, der Elektrode gegebenen Potential ist gleich diesem Potential + der Einzelspannung Metall | Lösung. Tragen wir die der Elektrode ge-

gebenen Potentiale als Abszissen, die gemessenen Fallzeiten als Ordinaten auf, so erhalten wir eine Kurve, die wie bisher einen Knickpunkt hat, und das diesem Knickpunkt entsprechende Potential der Flüssigkeit ist annähernd Null. Wir können also aus der erhaltenen Kurve ersehen, bei welchem Potential der Elektrode die Flüssigkeit ein Potential Null hat. Das dem Knickpunkt der Kurve entsprechende Potential der Elektrode ist dann der gesuchte Einzelpotentialsprung.

Auf diesem Wege wurde das Elektrodenpotential einer Dezinormal-

Fig. 9.

kalomelelektrode und einer normalen Wasserstoffelektrode bestimmt. Fig. 8 stellt die benützte Versuchsanordnung dar. Als Wasserstoffelektrode diente eine *U*-Elektrode nach Michaelis mit 2 norm. H_2SO_4 als Elektrolyt. Es wurden mit der 0·1 norm. Kalomelektrode und der Wasserstoffelektrode je vier Versuche ausgeführt. Von diesen sind zur Veranschaulichung der Übereinstimmung je 2 in Fig. 9 und 10, bzw. 11 und 12 gegeben, die nicht wiedergegebenen lieferten praktisch die gleichen Bilder.

Der Mittelwert der zu den Knickpunkten der erhaltenen Kurven gehörigen Abszissen betrug bei der 0·1 norm. Kalomelelektrode + 0·57 Volt, bei der Wasserstoffelektrode + 0·22 Volt. Die elektro-

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

motorische Kraft einer aus einer 0·1 norm. Kalomelelektrode und einer norm. Wasserstoffelektrode gebildeten Kette beträgt nach Eliminierung des Diffusionspotentials 0·337 Volt. Bilden wir die Differenz der gefundenen Einzelpotentialsprünge, so erhalten wir 0·35 Volt, einen mit dem experimentell ermittelten nahezu übereinstimmenden Wert.

In der vorliegenden Arbeit sind die ersten orientierenden Versuche mitgeteilt, doch scheint die Brauchbarkeit der benützten Methode schon durch die bisherigen Ergebnisse erwiesen.

Diese Arbeit wurde im III. chemischen Institut der K. ung. Pázmány-Péter-Universität in Budapest, unter Leitung des Herrn Prof. G. Buchböck ausgeführt. Ich sage meinem verehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge und seine weitgehende Unterstützung auch an dieser Stelle wärmsten Dank.

Herrn Prof. J. Gróh danke ich für die gütige Überlassung des Poloniumpräparates.

Zur Kenntnis der absoluten elektrolytischen Lösungstension.

Von

K. Bennewitz.

II. Die Elektrokapillarkurve des Quecksilbers.

Von

Ant. Delijannis.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 26.)

Im Anschluss an Versuche von K. Bennewitz und J. Schulz[1]) über den absoluten Nullpunkt des elektrolytischen Potentiales soll in folgendem eine Revision der Ergebnisse am Quecksilber vorgenommen werden, die bisher nicht befriedigt hatten. An Stelle der Benutzung einer Kapillarelektrometeranordnung wurde die Kapillarkurve in der Gegend des neuen Nullpunktes stromlos aufgenommen.

Hierdurch sollte erreicht werden, dass schwer zu übersehende Verarmungserscheinungen bei Stromfluss vermieden und rein statische Zustände hergestellt wurden. Weiter sollte zur Vermeidung von Adsorptionspotentialen jeder Zusatz von Schwefelsäure, Kaliumcyanid, Ammoniak usw. unterbleiben. Als Elektrolyt wird ausschliesslich Merkuronitrat verwandt, dessen Konzentrationsveränderung in den sehr weiten Grenzen von 10^{-1} bis 10^{-13} lediglich durch Verdünnung zu erzielen war. Als allein erlaubter Zusatz (zum Zwecke der Leitfähigkeitsvergrösserung) wurde Kaliumnitrat verwandt, das nach Freundlich[2]) kapillarinaktiv ist. Der wesentliche Punkt der Arbeit lag also in der Verwendung reinster Ausgangsprodukte und sauberster Behandlung der Lösungen.

Ist der in obiger Arbeit angegebene Nullpunkt von $\varepsilon_H = +0{\cdot}475$ Volt, der übrigens identisch mit demjenigen von Billiter[3]) ist, der richtige,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **124**, 115 (1926).
[2]) Kapillarchemie, II. Aufl. (1922), S. 394.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 13 (1904).

so muss die Oberflächenspannung an dieser Stelle ein Maximum zeigen. Damit eine Kette

$$Hg \mid Xn\, Hg_2(NO_3)_2 \mid 1n\, H_2SO_4 \mid H_{2\,(1\,\text{Atm.})}$$

die elektromotorische Kraft von 0·475 Volt besitzt, muss $X \sim 10^{-9}$ bis 10^{-10} sein. An dieser Stelle der Konzentration ist also das Maximum zu erwarten.

Zur Messung der Oberflächenspannung (Grenzflächenspannung) wurde die Tropfmethode verwandt. Aus einer feinen Glaskapillare, die in die zu untersuchende Lösung taucht, tritt das Quecksilber unter konstantem Druck in feinen Tröpfchen aus, deren Grösse mit zunehmender Grenzflächenspannung wächst.

Zunächst wurde eine einfachere Form der von W. Mc Lewis[1]) benutzten Apparatur verwendet; es wurde die Tropfenzahl, die ein bestimmtes Volumen Quecksilber beim Ausfliessen liefert, abgezählt. Das Verfahren ergab zwar das Resultat, dass zwischen $\varepsilon_H = +0{\cdot}465$ und $\varepsilon_H = +0{\cdot}500$ Volt ein Maximum aufzutreten schien, war jedoch in dieser Form noch wenig reproduzierbar. Der Messfehler betrug etwa 2—4 %.

Deshalb wurde die genauere von Kučera[2]) und Patrick[3]) angegebene Methode bevorzugt. An Stelle der ziemlich rohen Volumenbestimmung tritt die Wägung einer abgezählten Tropfenmenge. Die damit erzielbare Genauigkeit beträgt überraschenderweise bis zu 0·01 %.

Fig. 1.

Aus dem verhältnismässig breiten Gefäss A (Fig. 1) tropft durch eine kapillare Röhre B vom Durchmesser 0·3 mm das Quecksilber in die Lösung. Zur Verlangsamung der Tropfenbildung ist in der Mitte der Kapillaren B eine starke Verengung angebracht. Um etwaige Verunreinigungen durch den von Patrick zur Regulierung der Quecksilbersäule benutzten Gummischlauch zu vermeiden, ist die ganze Apparatur aus Glas hergestellt. Die Druckregulierung erfolgt in der Weise, dass durch geeignetes Verschieben eines Reagenzrohres die Höhe des Quecksilbers eingestellt wird.

---

[1]) Phil. Mag. (6) **15**, 507 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 662 (1910).
[2]) Ann. d. Physik **11**, 529 u. 698 (1903).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 545 (1914).

Sämtliche Glasteile wurden mit stark verdünnter Flusssäure gereinigt und gut getrocknet. Das benutzte Quecksilber war vorher gereinigt und mehrmals destilliert.

Bereits vor dem Eintauchen beginnt man mit dem Tropfenlassen des Quecksilbers; währenddessen wird die Kapillare eingetaucht und einige Zeit abgewartet, bis die Ausflussgeschwindigkeit konstant geworden ist. Dann wird eine abgezählte Tropfenzahl in einem Glaslöffel aufgefangen. Es ist dringend darauf zu achten, dass der Elektrolyt nicht in die Kapillare dringt.

Dass die Methode sich gut bewährt, hat schon Kučera gezeigt.

Mit Abnahme der Konzentration der Lösungen, ausgehend von 10^{-1}, wurde eine deutliche Zunahme des Tropfengewichtes, also eine Grenzflächenspannungszunahme beobachtet. Wie Patrick nachwies, ist eine Änderung der Ausflussgeschwindigkeit von sehr geringem Einfluss, so lange die absolute Geschwindigkeit nur klein ist, d. h. in unserem Falle $\sim 0{\cdot}15$ g/sec nicht wesentlich überschreitet.

Es wurden 30 Tropfen aufgefangen und vorsichtig mit gehärtetem Filtrierpapier abgetrocknet. Ein besonderes Auswaschen mit Wasser wurde nicht vorgenommen, da hierdurch leicht unkontrollierbare Fehler entstehen können. Endlich wurde im Exsikkator unter Vakuum getrocknet und danach gewogen. Bei jeder Lösung wurden 10 bis 20 Messungen gemacht und daraus der Mittelwert gezogen.

Eine Veränderung der Konzentration, wie sie bei den Versuchen mit der Tropfelektrode auftritt, war bei der Form des Gefässes und der geringen Tropfenzahl nicht zu erwarten, und wurde auch nicht beobachtet. Die Einzelmessung wich sehr wenig vom Mittelwert ab; ferner liess sich niemals ein Gang nachweisen, der auf eine eventuelle Konzentrationsänderung hätte schliessen lassen. Folgende Tabelle stellt beispielsweise die Einzelmessungen (je 30 Tropfen) in einer Lösung vom Potential $\varepsilon_H = +0{\cdot}518$ Volt dar:

I	2·1724 g	VI	2·1722 g
II	2·1725 „	VII	2·1729 „
III	2·1724 „	VIII	2·1729 „
IV	2·1722 „	IX	2·1733 „
V	2·1724 „	X	2·1729 „

Aus dieser Zahlenreihe ergibt sich ein Mittelwert von 2·1726 g mit einem mittleren Fehler von ± 0·00016. Der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt ± 0·00036.

Die Potentialbestimmung erfolgte nicht etwa auf Grund der aus der Verdünnung errechneten Konzentration, sondern direkt durch

Gegenschaltung gegen eine Kalomelnormalelektrode nach der Kompensationsmethode. Die Kette sah folgendermassen aus:

$$Hg \left| \begin{array}{c} Xn\,Hg_2(NO_3)_2 \\ Xn\,KNO_3 \\ \text{sehr verd. } HNO_3{}^{1)} \end{array} \right| 0{\cdot}1\,n\,KNO_3 \left| \begin{array}{c} 1\,n\,Hg_2Cl_2 \\ 1\,n\,KCl \end{array} \right| Hg,$$

wo $X = 10^{-1}$, 10^{-2} usw. bis 10^{-13} n ist.

Die gemessenen Werte wurden auf die H_2-Normalelektrode umgerechnet durch $\varepsilon_H = \varepsilon_{\text{Kalomel}} + 0{\cdot}283$ Volt.

Die Potentialmessungen erfolgten vor und nach den Kapillarmessungen und ergaben im allgemeinen gut übereinstimmende Werte. So oft dieses nicht der Fall war, wurde die Messung als unbrauchbar verworfen.

Die ganze Elektrokapillarkurve (Tropfengewicht in Abhängigkeit vom Potential) wurde nach derselben Methode in 5 bis 6 Punkten viermal aufgenommen und zwar mit guter Übereinstimmung. Beispielsweise sind die Messresultate einer Aufnahme folgende:

Punkt	n	t in Grad	$\varepsilon_{(Hg_2Cl_2)}$ in Volt	ε_H in Volt	Gewicht 30 Tropfen in Gramm
I	10^{-3}	21·0	0·379	0·662	1·3138
II	10^{-5}	21·5	0·337	0·610	1·7291
III	10^{-8}	22·0	0·235	0·518	2·1726
IV	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	21·5	0·193	0·476	2·1931
V	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-11}$	21·0	0·160	0·443	2·1790
VI	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$	21·0	0·106	0·389	2·0790

Die Angabe der Konzentration dient nur zur Orientierung.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass die Konzentration der Lösung, in welcher die Grenzflächenspannung des Quecksilbers ihr Maximum erreicht, im Gebiet 10^{-10} liegen muss.

Durch Auftragung dieser Werte bekommt man die ausgezogene Kurve (Fig. 2), deren erster Ast sich sehr wenig von einer idealen Parabel unterscheidet. Die Kurve erreicht ihr Maximum bei einem Potential $\varepsilon_H = +0{\cdot}475 \pm 0{\cdot}002$ Volt. Der zweite Ast fällt dagegen etwas langsamer ab.

Die gebrochene Kurve stellt die ideale Parabel dar, die aus den gefundenen Punkten zu berechnen ist. Die Beziehung zwischen den

[1]) Zur Verhinderung der Bildung basischer Hg-Salze; HNO_3 in solchen Verdünnungen ist kapillarinaktiv.

gefundenen und den berechneten Punkten wird durch folgende Tabelle zahlenmässig wiedergegeben.

Punkt	$x_{gef.}$	$y_{gef.}$	$y_{ber.}$
	[662]	1·314	[1·314]
II	610	1·729	1·738
III	518	2·173	2·150
IV	[476]	2·193	[2·193]
V	443	2·179	2·167
VI	389	2·079	2·003

Fig. 2.

Die Punkte I bis IV sind in Lösungen, welche ausschliesslich durch Verdünnung unter Beachtung peinlichster Sauberkeit hergestellt waren, aufgenommen. Die Punkte V bis VI sind in Lösungen bestimmt, die ebenfalls durch Verdünnung bereitet wurden, aber in Flaschen, die vorher zwar gereinigt, aber nicht mit Merkuronitratlösung ausgespült waren. Die in der Flasche somit noch vorhandenen ausserordentlich geringen Salzspuren waren genügend, um die Konzentration an Quecksilberionen tief unter den Nullpunkt zu drücken. Derselbe Effekt konnte

normalerweise in ganz reinen Lösungen niemals erzielt werden, vielleicht weil der im Wasser gelöste Sauerstoff fortwährend Quecksilber in geringer Menge oxydierte, welches somit in Lösung ging.

Der Versuch, die Lösungen des tiefen Potentials mit ausgekochtem luftfreien Wasser herzustellen, blieb erfolglos, da die Grenzflächenspannung sich in unreproduzierbarer Weise veränderte. Dasselbe gilt auch für Lösungen tiefer Konzentration, welche durch Schütteln von Quecksilber in gekochtem bzw. nicht gekochtem Leitfähigkeitswasser hergestellt waren.

Endlich sei erwähnt, dass die verdünnten Lösungen keineswegs stabil waren. Infolgedessen wurde immer mit frischen Lösungen gearbeitet, und die Kapillaritätsmessungen erfolgten in kürzester Zeit nach der Potentialbestimmung, um Fehler, die aus einer Konzentrationsveränderung herrühren konnten, möglichst herabzusetzen.

Die Versuche ergeben also eindeutig die Existenz eines Maximums der Oberflächenspannung bei einer Konzentration, die einem $\varepsilon_H = 0.475$ Volt entspricht. Damit werden die Schlüsse der erstzitierten Arbeit wesentlich gestützt. Es entsteht nun die Frage, wie die im Kapillarelektrometer zu beobachtende Kapillarkurve, die ja zum Nullpunkt $\varepsilon_H = -0.277$ Volt führt, zu deuten ist. Die Untersuchung dieses Gebietes nach derselben Methode blieb indessen erfolglos, da sich derartig geringe Konzentrationen $< 10^{-14}$ ohne Zusätze nicht mehr herstellen lassen.

Es wurden daher Komplexsalze bildende Substanzen verwendet, wie H_2SO_4, NH_3 und KCN.

Hiermit lässt sich die Quecksilberionenkonzentration natürlich beliebig herunterdrücken, aber gleichzeitig treten durch Adsorption verursachte Veränderungen der Grenzflächenspannung ein, die zur Ausbildung anormaler Doppelschichten führen. Bei geringem Zusatz von KCN bzw. NH_3 nimmt diese Wirkung so stark zu, dass von einer Verlängerung der Kurve nicht die Rede sein kann.

Bei Zusatz von H_2SO_4 hat das Potential einen Grenzwert bei $\varepsilon_H = +0.619$ Volt erreicht. Dieses wäre zu erklären, indem

$$\frac{[Hg_2]^{\cdot\cdot}[SO_4]''}{Hg_2SO_4} = K$$

seinen Grenzwert bei dieser Konzentration erreicht hat, da die Löslichkeit des Merkurosulfates sich auf $6 \cdot 10^{-2}$ beschränkt. Die Grenzflächenspannung nimmt mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration ab.

Denkt man sich die Wirkung solcher kapillaraktiver Zusätze derart, dass sie ausserhalb der die Oberflächenspannung bestimmenden

Doppelschicht noch weitere Doppelschichten hervorrufen (ζ Potentiale), so lässt sich die Erscheinung am Kapillarelektrometer ohne weiteres verstehen. Das Maximum der Oberflächenspannung zeigt auch hier das Verschwinden der Potentialdifferenz in der eigentlichen Helmholtzschen Doppelschicht an; dieser überlagert sich aber eine zweite Potentialdifferenz. Ist die letztere während der ganzen Aufnahme der Kurve konstant, so erhält man eine reine, der Theorie entsprechende Parabel; ändert sie sich, so wird diese mehr oder weniger entstellt und ihr Scheitel verschiebt sich. Derartige Dinge sind häufig beobachtet und auch ähnlich gedeutet worden. Nur beging man den Fehler, aus dem Auftreten einer exakten Parabel auf das Nichtvorhandensein von Adsorptionspotentialen zu schliessen, während nur der Schluss auf die Konstanz derselben berechtigt ist.

Auch der Nullpunkt + 0·475 könnte hierdurch entstellt sein; dem widerspricht erstens die Unwahrscheinlichkeit des Auftretens von Adsorptionspotentialen in unverdächtigen Lösungen, wie sie hier verwendet wurden; zweitens aber zeigen die Schabversuche der erstzitierten Arbeit deutlich das Nichtvorhandensein von Konzentrationsschichten am Nullpunkt. Stellt man sich nämlich eine „Nullösung" von — 0·277 Volt unter Verwendung von Cyankalium her, so ergibt der Schabversuch ganz erhebliche Ausschläge, die nur auf Konzentrationsschichten zurückzuführen sind.

Zusammenfassung.

Es wurde die Elektrokapillarkurve des *Hg* in reinen $Hg_2(NO_3)_2$-Lösungen aufgenommen. Gefunden wurde eine Parabel mit dem Scheitel bei $\varepsilon_H = + 0{\cdot}475$ Volt, entsprechend dem aus der Schabmethode ermittelten absoluten Nullpunkt des elektrolytischen Potentials.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
Oktober 1926.

Zur Theorie der lyophilen Kolloide.

Von

M. Volmer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 11. 26.)

Die Absicht der folgenden Mitteilung besteht darin, die thermodynamische Theorie der stabilen kolloidalen Lösungen soweit zu entwickeln, wie es derzeit ohne Unsicherheit möglich ist.

Wir betrachten eine gesättigte Lösung einer Flüssigkeit (A) in einer anderen (B) und fragen: Unter welchen Bedingungen ist die Lösung nicht molekulardispers, sondern kolloidal. Die Flüssigkeiten mögen sehr nahe das gleiche spez. Gewicht besitzen, so dass der Einfluss der Schwerkraft ausser acht bleiben kann.

Die Grenzflächenspannung σ an der Grenze A/B sei positiv. Nur dann ist die Form der Teilchen bestimmt, und zwar kugelig; von Schwankungen der Form wird hier abgesehen. Es wird angenommen, dass σ unabhängig von der Krümmung ist; d. h. insbesondere beim Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht soll das Potential konstant sein.

Um ein Kügelchen vom Radius r der Flüssigkeit A aus dieser heraus in die Flüssigkeit B zu bringen, ist die Arbeit $O \cdot \sigma$ erforderlich ($O = 4\pi r^2$). Die Gesamtbildungsenergie des Teilchens ist dann

$$e = \sigma \cdot O - T \cdot O \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{(O)}.$$

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung liefert

$$d \ln Z_n = \frac{u}{k T^2}\, dT,$$

wo Z_n die Zahl der Kügelchen von der Molekülzahl n oder vom Radius r pro Kubikzentimeter, u die Bildungswärme eines Kügelchens aus der Flüssigkeit A also die „Lösungswärme“ pro Teilchen bezeichnet. u ist nicht gleich e, sondern um einen relativ kleinen, temperaturabhängigen Summanden verschieden, der dem Unterschied der Energie eines ruhenden und eines in thermischer Bewegung befindlichen Kügelchens Rechnung trägt. Wir nennen ihn $f_{(T)}$ und erhalten

$$d \ln Z_n = \frac{\sigma O - T \cdot O \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{(O)} + f_{(T)}}{k T^2} d T = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\sigma \cdot O}{k T}\right)_{(O)} \cdot d T + \frac{f_{(T)}}{k T^2} \cdot d T;$$

$$Z_n = J_{(O)} e^{-\frac{\sigma \cdot O}{k T}} \cdot e^{\int \frac{f(T)}{k T^2} \cdot d T}; \quad Z_n = J' \cdot e^{-\frac{\sigma \cdot O}{k T}}.$$

Über den Faktor J' vermag die reine Thermodynamik nichts auszusagen. Dagegen führt ein ebenso einfacher wie inhaltreicher kinetischer Ansatz, den Herr L. Szilard in einem analogen Falle vorgeschlagen hat, einen Schritt weiter. Er erlaubt nämlich das Verhältnis von $\frac{J'_{(n_1)}}{J'_{(n_2)}}$ für Teilchen verschiedener Grösse festzustellen. In der gesättigten Lösung von A in B herrscht Gleichgewicht aller Teilchen von beliebiger Grösse untereinander. Nun kann ein Teilchen vom Radius r und der zugehörigen Molekelzahl n nicht nur durch direkten Austritt aus der Flüssigkeit entstehen, sondern auch aus einem Teilchen von $(n+1)$ Molekeln durch Verlust einer Molekel. Die Existenz des Gleichgewichts ist gebunden an die Forderung, dass ebenso viele Teilchen von der Grösse $(n+1)$ aus Teilchen der Grösse (n) durch Einfangen einer Molekel entstehen, wie Teilchen der Grösse (n) aus solchen von $(n+1)$ durch Verlust einer Molekel.

Da die Häufigkeit des Einfangens und des Abgebens einer Molekel proportional der Oberfläche ist, so ergibt sich

$$a c_0 Z_n \cdot O_n = a c_1 Z_{(n+1)} O_{(n+1)};$$

c_0 ist die Zahl der freien Moleküle A in der Lösung B pro Kubikzentimeter, c_1 diejenige, die mit dem Teilchen von der Grösse einer Kugel von $(n+1)$ Molekeln im Gleichgewicht sein würde. a ist die pro Sekunde und Quadratzentimeter einfallende Molekülzahl, falls die molekulare Konzentration 1 sein würde. Ist der Radius des Teilchens von $(n+1)$ Molekülen r, so gilt: $\ln \frac{c_1}{c_0} = \frac{M}{s \cdot RT} \cdot \frac{2\sigma}{r}$ (M = Molar-, s = spez. Gewicht).

$$\frac{Z_{(n+1)} \cdot O_{(n+1)}}{Z_n O_n} = \frac{c_0}{c_1}; \quad d \ln \frac{Z_n O_n}{d n} = \ln \frac{c_0}{c_1} = - \ln \frac{c_1}{c_0}$$

für einigermassen grosse n.

Da ferner $$d n = \frac{N_0 s}{M} \cdot 4 \pi r^2 d r \quad (N_0 = \text{Avogadrosche Zahl})$$

ist, so folgt $$d \ln (Z_n O_n) = - 8 \frac{\pi r \sigma}{k T} \cdot d r; \quad Z_n = \frac{J''}{O_n} e^{-\frac{\sigma O}{k T}}.$$

Es ist also $$J'_{(n)} = \frac{J''}{O_n}.$$

Zur weiteren Verwendung des Ergebnisses ändern wir die Form noch etwas ab.

Es ist $$Z_n dn = \frac{J''}{O_n} e^{-\frac{\sigma O}{kT}} dn = J''' \cdot e^{-\frac{\sigma O}{kT}} dr,$$

wo $Z_n dn$ die Zahl der Teilchen angibt, die in das Intervall $Z_n \rightarrow Z_{(n+dn)}$ fallen.

Die Gesamtzahl der vorhandenen Kolloidteilchen pro Kubikzentimeter ist

$$Z = J''' \int_0^\infty e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}} dr,$$

vorausgesetzt, dass $4\pi r^2 \sigma \approx kT$ wird erst für solche Radiuswerte, die gross gegen den Molekülradius sind, d. h. dass der Schwerpunkt des Integrals **nicht** im Bereich der molekularen Dimensionen liegt.

Die gesamte in 1 cm³ gelöste Gewichtsmenge ist

$$G = \int_0^\infty J''' \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot s \cdot e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}} \cdot dr = J \int_0^\infty r^3 \cdot e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}} \cdot dr$$

$$G = J \frac{(kT)^2}{2\,(4\pi\sigma)^2}; \qquad J = \frac{32\,\pi^2 \sigma^2 \cdot G}{(kT)^2}.$$

Hiernach genügt es, die gesamtgelöste Menge pro Kubikzentimeter zu bestimmen, um mit Hilfe der Grenzflächenspannung die Zahl der Teilchen, die in jedem Grössenintervall vorkommen, zu berechnen.

Die Verteilung in verdünnten Lösungen, die man nach Abtrennen von der Phase A herstellen kann, erhalten wir durch das Massenwirkungsgesetz.

Ist Z'_n die Zahl der Teilchen pro Kubikzentimeter von der Molekelzahl n nach der Verdünnung von V cm³ der gesättigten Lösung auf das Volumen V' cm³, so gilt

$$\frac{Z'_n}{Z_n} = \left(\frac{c'}{c_0}\right)^n,$$

wo c_0 bzw. c' die Zahl der freien Moleküle pro Kubikzentimeter bezeichnet. Nunmehr ist die Gesamtmenge des Gelösten pro Kubikzentimeter

$$G' = \frac{G \cdot V}{V'} = J \int_0^\infty \left(\frac{c'}{c_0}\right)^n r^3 e^{-\frac{4\pi\sigma}{kT} \cdot r^2} \cdot dr$$

oder da $$n = \frac{N_0 s}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

ist und da man setzen kann

$$\left(\frac{c'}{c_0}\right)^n = \left(\frac{c_0}{c'}\right)^{-n} = e^{-\frac{N_0 s}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \ln \frac{c_0}{c'}},$$

so wird $$\frac{G \cdot V}{V'} = J \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT} - \frac{N_0 s}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \ln\left(\frac{c_0}{c'}\right)} \cdot dr.$$

Zur Abkürzung schreiben wir

$$\frac{4\pi\sigma}{kT} = \alpha; \quad \frac{N_0 s}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi \ln\left(\frac{c_0}{c'}\right) = \beta;$$

$$\frac{G \cdot V}{V'} = J \int_0^\infty r^3 \cdot e^{-\alpha r^2 - \beta r^3} \cdot dr.$$

Wir setzen $e^{-\beta r^3} = 1 - \beta r^3 + \cdots$ und brechen die Reihe beim zweiten Glied ab. Das ist genügend genau, wenn $\beta \ll 1$ ist. Für die Grösse von β ist der Faktor $\ln\left(\frac{c_0}{c'}\right)$ ausschlaggebend. Nun sieht man leicht ein, dass beim Verdünnen gemäss dem Massenwirkungsgesetz in erster Linie die grossen Teilchen aufgelöst werden. Dadurch wird $c' \sim c_0$ und $\ln \frac{c_0}{c'} \sim O$, wenn die Verdünnung nicht zu weit getrieben wird. Die Integration liefert dann

$$\frac{G \cdot V}{V'} = \frac{J}{2\alpha^2} - J \frac{\beta 15 \sqrt{\pi}}{16 \alpha^{7/2}}.$$

Führen wir den früher erhaltenen Wert für G ein, so ergibt sich

$$\frac{V'}{V} = \frac{8\alpha^{3/2} - \beta \cdot 15\sqrt{\pi}}{8\alpha^{3/2}}.$$

Durch Einsetzen von α und β erhält man

$$\ln \frac{c_0}{c'} = \frac{16 M \sigma^{3/2} (V' - V)}{5 R \sqrt{k} \cdot T^{3/2} \cdot s \cdot V'}$$

und schliesslich

$$\ln \frac{Z_n}{Z'_n} = n \ln \frac{c_0}{c'} = \frac{64 \pi \sigma^{3/2}}{15 (kT)^{3/2}} \cdot \frac{V' - V}{V'} \cdot r^3.$$

Die Formel erlaubt für mässige Verdünnung (wegen des Abbrechens der Reihe mit dem zweiten Glied) die Zahl der Kolloidteilchen jeder Grösse in der verdünnten Lösung zu bestimmen, wenn die ursprüngliche Grössenverteilung bekannt war.

Die Bedeutung der obigen Resultate wird sofort durch ein Beispiel klar. Wir setzen $T = 300^\circ$ $\sigma = 0{\cdot}001$ Dynen und berechnen die Teilchenzahl Z_n in Abhängigkeit von r. Fig. 1 gibt das Ergebnis graphisch wieder. Es ist als Abszisse $\ln r$ gewählt und als Ordinate $r \cdot Z_n = Z_r = r \cdot e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}}$.

Da $$\int e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}} dr = \int r \cdot e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}} d \ln r$$

ist, gibt die durch die Kurve eingeschlossene Fläche die Gesamtzahl der in 1 cm³ der Flüssigkeit B gelösten Partikel an.

Abgesehen von der bequemeren Darstellung trägt die Wahl der Koordinate $\ln r$ dem tatsächlichen Eindruck Rechnung, den der Anblick einer kolloidalen Lösung im Ultramikroskop macht. Z. B. beim Vergleich der Teilchenzahlen von der Grösse $r_1 = 10^{-6}$ und $r_2 = 10^{-5}$ lässt man dem Radius einen prozentischen und nicht einen absoluten Spielraum.

Fig. 1.

Man sieht (Fig. 1, Kurve I), dass die überwiegende Mehrzahl der Teilchen zwischen $r_1 = 10^{-7}$ und $r_2 = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ liegt. Das Maximum liegt bei $r_{(Z\,\text{max.})} = \sqrt{\dfrac{kT}{8\pi\sigma}}$.

Kurve II stellt die Zahl der Teilchen jeder Grösse bei einer Verdünnung auf das doppelte Volumen dar. Die Gesamtteilchen pro Kubikzentimeter und damit der osmotische Druck hat nur im Verhältnis der Flächenräume $F_{\text{II}} : F_{\text{I}}$ abgenommen, ausserordentlich viel weniger als bei einer gewöhnlichen Lösung!

Fig. 2 stellt die gelösten Gewichtsmengen dar, die auf die verschiedenen Teilchengrössen entfallen, und zwar I bei der ursprünglichen Konzentration, II bei Verdünnung auf das doppelte Volumen. Die Gesamtmenge entfällt fast vollständig auf Teilchen zwischen $0.75 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ cm. Das Maximum von I liegt bei $r_{(G\,\max)} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\sigma}}$.

Die Kurventeile unterhalb $r = 10^{-7}$ sind unsicher, weil die Voraussetzung der Ableitung, dass die Molekülzahl n eines Teilchens gross gegen 1 ist, nicht mehr zutrifft. Insbesondere wird die Annahme unzutreffend, dass die einfallende Molekülzahl proportional der Oberfläche ist. Für die Richtigkeit dieses Ansatzes ist erforderlich, dass die Geschwindigkeit der Wärmebewegung des Teilchens zu vernachlässigen ist gegen die der Moleküle. Die Berücksichtigung jener Bewegung führt dazu, dass bei zu kleinen Teilchen die Kurve noch steiler abfällt als die gezeichnete. Die Abweichung der Grenzflächenspannung im Gebiet kleiner Dimensionen spielt eine geringe Rolle, da bei an und für sich kleiner Grenzflächenspannung — und nur solche Fälle kommen überhaupt in Betracht — $4\pi r^2 \sigma$ klein gegen kT wird und deshalb praktisch einflusslos bleibt.

Fig. 2.

Wir wollen beachten, dass die gegebene Ableitung, abgesehen von dem sehr einfachen und deshalb leicht zu durchschauenden kinetischen Gleichgewichtsansatz, keine Unsicherheit enthält. Das Ergebnis dieses Ansatzes ist durch die eingangs gegebene rein thermodynamische Ableitung soweit bestätigt, wie es der Thermodynamik möglich ist.

Beim Vergleich mit der Erfahrung kann es sich also nicht um eine Prüfung der Theorie handeln, sondern lediglich um eine Feststellung, in welchen Fällen in der Natur diese idealen Verhältnisse vorliegen. Dabei ist noch zu beachten, dass die als Ausgangspunkt

gewählten gesättigten Kolloidlösungen nur ein bequemes Hilfsmittel zur Herleitung der Gesetzmässigkeiten sind, die sich in manchen Fällen experimentell möglicherweise nicht realisieren lassen. Es ist leicht denkbar, dass eine gegebene kolloidale Lösung selbst bei grösster Einengung, wenn die Teilchen bis zur Berührung genähert sind derart, dass bereits Gel-Eigenschaften vorliegen, der Sättigungspunkt in unserem Sinne nicht erreicht ist, so dass also der kolloidale Zustand der absolut stabilste Aggregatzustand ist. Beim weiteren Trocknen wird die Sättigung einmal überschritten, doch kann dann bei festen Kolloidteilchen, die sich nicht einfach durch Zusammenfliessen vereinigen können, die Umwandlung aus Mangel an beweglichen Molekülen verhindert werden und das Kolloid als solches erhalten bleiben. So kann man verstehen, dass es Naturstoffe gibt, die wir nur im kolloidalen Zustand kennen.

Der Verfasser möchte nicht schliessen, ohne der häufigen Unterhaltungen mit Herrn H. Cassel zu gedenken, die wesentlich zur Klärung und Sicherung obiger Überlegungen beigetragen haben.

Berlin, Institut für Physik. Chemie der Techn. Hochschule.

Bücherschau.

Handbuch der Mineralchemie, unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgenossen herausgegeben von C. Doelter und H. Leitmeier, Band IV, 1. Hälfte, in 6 Lieferungen. Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1925/26.

Mit grosser und anerkennenswerter Energie haben Verlag und Herausgeber den Abschluss des grossen Handbuches der Mineralchemie soweit zu fördern vermocht, dass nunmehr der erste Teil des IV. Bandes bereits fertig vorliegt. In diesem sind die Schwefelverbindungen ausführlich besprochen. So in der ersten Lieferung der Schwefel selbst (von A. Himmelbauer) in aller Ausführlichkeit, alsdann die Analyse der sulfidischen Mineralien (von A. Klemenc), der Fahlerze (von E. Dittler) und Allgemeines über die chemische Natur der Sulfide, wobei erfreulicherweise weitgehend die Anschauungen Werners verwertet sind. In den nun folgenden Ausführungen M. Seebachs über die einzelnen Sulfide erscheint besonders wertvoll auch die weitgehende Berücksichtigung der Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschungen an den Systemen mit Schwefel, und auch die steten Hinweise auf die chalkographischen (metallmikroskopischen) Untersuchungen an den einzelnen Sulfiden sind von erheblichem Werte für den das Handbuch benutzenden Forscher. Den Kupferglanz behandelte M. Henglein, desgleichen den Kupferindig und verwandte Verbindungen, endlich die Gruppe des Kupferkieses. Die umfangreichen Erörterungen über die Fahlerzgruppe in der Lieferung IV, 2 besorgte ebenfalls M. Henglein. C. Doelter schrieb ein besonderes Kapitel über die Berechnung der Fahlerzanalysen und die Aufstellung der Formeln, einschliesslich der verschiedenen Theorien über die Zusammensetzung dieser so wichtigen Sulfidfamilie. In der dritten Lieferung interessiert vor allem die Darlegung der Zinkblendegruppe, von M. Seebach; auch die neueste physikalisch-chemische und erzmikroskopische Literatur ist berücksichtigt. Nach einer ausführlichen Behandlung der Mineralien der Zinnkiesgruppe (von C. Doelter) gibt M. Seebach alsdann eine Darstellung des Bleiglanzes, in der besonders die sorgfältige Berücksichtigung der Arbeiten über den Silbergehalt des Bleiglanzes hervorzuheben ist.

M. Henglein berichtet des weiteren über die Boulangeritgruppe, C. Doelter über die Bournonitgruppe. Die vierte Lieferung bringt besonders ausführlich die Haueritgruppe (Doelter), den Magnetkies und den Pyrit (Henglein), einschliesslich des Markasites. Beachtenswert ist auch der Sonderartikel über das kolloidale Eisenbisulfid (Doelter). In völlig analoger Weise finden wir dann auch in den Lieferungen IV, 5 und IV, 6 die Mineralien vom Typus der Arsenide und Antimonide abgehandelt (Doelter und Henglein), anschliessend auch die Selenide und Telluride. Die Untersuchungsmethoden bei den Selen- und Tellurbestimmungen stellte A. Brukl zusammen, und F. Slavik behandelte die Telluride mehr im besonderen. Besonders beachtenswert und hervorzuheben ist der sehr übersichtliche Aufsatz von H. Schneiderhöhn über die Genesis und Paragenesis der Sulfidmineralien; die genetische Systematik und die Tabelle der Verteilung der Sulfide in den Lagerstätten der verschiedenen Typen gewährt einen ganz vorzüglichen Überblick und ist auch für die physikalisch-chemische Erforschung der Sulfide von grösstem Wert. Die sechste Lieferung schliesst ab mit systematischen Zusammenstellungen Doelters über die Zusammensetzung der Sulfide und einer Neuberechnung derselben nach den letzten Atomgewichtswerten, endlich mit Nachträgen.

Auch über den vierten Band des Handbuches gilt das Wort grösster und wärmster Schätzung und Anerkennung, welches wir schon bei der Besprechung der früheren Lieferungen gefunden haben. Vielleicht ist in diesem Bande die geringere Zahl der Mitarbeiter die Ursache des Eindrucks einer grösseren Einheitlichkeit als bei den früher erschienenen. Jedenfalls aber darf man dem Handbuche aufrichtige Bewunderung für die energische Durchführung seines grossartigen Planes nicht versagen, und es wird eine der unentbehrlichsten Grundlagen für alle mineralchemischen und physikalisch-chemischen Arbeiten an den Mineralien dank seines mit unermüdlichem Fleisse zusammengetragenen Materials verbleiben. *W. Eitel.*

Pyrosole von Richard Lorenz und Wilhelm Eitel. (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Bd. 4). 290 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. Preis brosch. M. 18.—, geb. M. 29.—.

Zu einer Zeit, wo die Aufmerksamkeit der physikalischen Chemie noch so gut wie ausschliesslich auf das Verhalten der wässerigen Lösungen gerichtet war, hat Richard Lorenz, damals Privatdozent an der Universität Göttingen, seine Forschungen über das Verhalten geschmolzener Elektrolyte in Angriff genommen. Das neu erschlossene Wissensgebiet gelangte dann im Lorenzschen Institut in Zürich und in Frankfurt zur vollen Blüte. Von den zahlreichen neuartigen Erscheinungen, welche die genannten Forschungen zutage förderten, kann man wohl die der Metallnebel als die interessanteste bezeichnen. Diese Erscheinung besteht darin, dass die an der Kathode abgeschiedenen Metalle sich zum Teil wieder in der Schmelze auflösen, dadurch zur Anode gelangen und sich mit dem Anodenpunkte zum geschmolzenen Elektrolyten vereinigen. Die bei den hohen Temperaturen sehr bedeutenden Reaktionsgeschwindigkeiten bewirken, dass die Entstehung der Metallnebel die Stromausbeute sehr wesentlich zu beeinflussen vermag, und dass eine unvorsichtig geleitete Elektrolyse sogar ohne Ausbeute verlaufen kann.

Lorenz hat uns gelehrt, wie wir zum Teil durch mechanische Mittel (Einkapselung der Elektroden), zum Teil durch geeignete Salzzusätze die Nebelbildung zurückdrängen und dadurch die theoretische Stromausbeute erreichen können. So kann man das Auftreten von Bleinebeln im Bleichlorid durch einen etwa äquimolekularen Kaliumchloridzusatz vollständig verhindern. Solche Salzzusätze wirken übrigens in zweifacher Weise, einmal erniedrigen sie den Schmelzpunkt der Elektrolyte und ermöglichen dadurch die Elektrolyse bei tieferen Temperaturen zu leiten, dann aber nehmen sie dem Elektrolyten die Fähigkeit, Metall anzulagern. Die drei ersten Abschnitte des vorliegenden Buches enthalten eine ausführliche Beschreibung der Erscheinung der Metallnebel in Schmelzflüssen, der Pyrosole. Die Natur der Metallnebel wird diskutiert, ihre titrimetrische Bestimmung im Schmelzfluss, ihr „Aussalzen“, der Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und Nebelbildung, sowie die Rolle der Metallnebel im technisch so wichtigen Gebiete der Elektrochemie geschmolzener Salze.

Nicht minder interessant als die Erscheinung der „genebelten“ Schmelzen ist die der erstarrten nebelhaltigen Salze. Das von der Schmelze aufgenommene Metall wird beim Abkühlen ausgeschieden und je nach den Erstarrungsbedingungen enthält die erstarrte Schmelze Metallteilchen von grösserer oder kleinerer Dispersität. Lorenz und Eitel nennen die Metallnebel in festen Medien Pyronephelite. Diese Gebilde, die auch für den Mineralogen von grossem Interesse sind, zeigen eine grosse Ähnlichkeit mit den mit Gold und anderen Metallen gefärbten Glasflüssen, und ihre Besprechung bildet den Gegenstand des vierten Abschnittes. Dieser Abschnitt ist besonders reich an schönen Tafeln, von denen das Buch nicht weniger als 20 enthält. Im Abschnitt IV finden wir

auch neben einer ausführlichen Besprechung der gefärbten Gläser die Vorrichtungen zu ultramikroskopischen Beobachtungen der Pyronephelite beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der Geschichte der Silberkeimtheorie des latenten photographischen Bildes enthält Abschnitt VI, es wird hier auf die Analogie zwischen dem latenten photographischen Bilde und der genebelten Silberhalogenide ausführlich hingewiesen. Das letzte Kapitel enthält dann eine Besprechung der Dispersoide der Mineralwelt und der Schlacken. Das schön und anregend geschriebene und mit grosser Sorgfalt ausgestattete Buch wird der Chemiker und der Mineraloge mit gleich grossem Interesse und gleich grosser Freude lesen. *G. v. Hevesy.*

Eingegangene Bücher.

Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abteilung IV: Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 10, Heft 5, Lieferung 216. (Urban & Schwarzenberg, Berlin.)

Annales de la Faculté des sciences de l'Université de Toulouse. 13. Série, Tome IV, Anné 1912. Rouyer: Sur la déformation des quadriques. (Bibliothéque de l'université de Toulouse, Eduard Privat, Imprimeur-Editeur, 14, Rue des Arts.)

Doelter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 14, Bg. 21—30. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Frenkel, Lehrbuch der Elektrodynamik, I. Band: Allgemeine Mechanik der Elektrizität. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 28.50, geb. M. 29.70.

Geiger-Scheel, Handbuch der Physik. Bd. XVII: Elektrotechnik. (Julius Springer, Berlin.) Brosch. M. 31·50, geb. M. 33.60.

Guild, A Trichromatic Colorimeter Suitable for Standardisation Work. (Optical Society.) Cambridge University Press. Vol. XXVII, No. 2, 1925/26.

Krueger, Neue Psychologische Studien, Bd. III, Heft 1. Buchholz, Das Problem der Kontinuität. (C. H. Becksche Verlagsbuchhandlung, München.)

Laue-Mises, Stereoskopbilder von Kristallgittern. I. (Julius Springer, Berlin.)

Liesegang, Kolloidchemische Technologie, Lieferung 1. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 5.—.

Liesegang, Kolloidchemische Technologie, Lieferung 2. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 5.—.

Liesegang, Kolloidchemische Technologie, Lieferung 3. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Liesegang, Kolloidchemische Technologie, Lieferung 4. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, II. Band: Lummer, Lehre von der strahlenden Energie (Optik), 1. Hälfte. (Friedr. Vieweg & Sohn.) Geh. M. 50.—, geb. M. 54.—.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, III. Band, 1. Hälfte: Eucken, Thermodynamik (einschliesslich Wärmeleitung). (Friedr. Vieweg & Sohn.) Geh. M. 63.—, geb. M. 68.—.

Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen. Lieferung XIII, 5. Auflage. (Georg Thieme, Leipzig.) Geh. M. 19.—.

Ostwald, Säurewirkung und Wasserstoffionenkonzentration in der reinen und angewandten Kolloidchemie. Sonderheft der Kolloidzeitschrift Bd. XI, Heft 3. (Theodor Steinkopff, Dresden.) Geh. M. 6.—.

Tombrock, Dr. W., Miller's Experiments and the Constitution of Matter. (P. Harte, Bergen op Zoom (Holland).

Absorptionsspektra von fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen[1].

Von

S. Menczel.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 26.)

1. Reinigung der angewandten Lösungsmittel.

Hexan.

Das käufliche Hexan wurde einen Tag lang mit reiner konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, hierauf dreimal je einen Tag mit Monohydrat, zweimal mit 10 % Natronlauge, hernach dreimal mit 1 % Kaliumpermanganat und dreimal mit Wasser gewaschen, schliesslich eine Nacht über Natrium stehen gelassen und destilliert. Das Destillat wurde als Vorlauf, Hauptmenge und Nachlauf getrennt aufgefangen, und die Hauptmenge rektifiziert. Unter einer Schichtdicke von 20 mm lässt optisch reines Hexan alle ultravioletten Strahlen bis $\lambda = 1935$ vollständig durch.

Absoluter Alkohol.

99·5 % Alkohol wurde zuerst mit Jod einen Tag stehen gelassen, dann über feinem sehr reinem Zinkstaub destilliert. Das Destillat in drei Fraktionen aufgefangen und rektifiziert.

Absoluter Äther.

Über Natrium wurde absoluter Äther eine Nacht stehen gelassen und hierauf destilliert. Von den Fraktionen wurde das Spektrum untersucht. Es lässt bei $d = 20$ mm die Kupferlinie 1935 durch.

[1] Anmerkung. Vorliegende Arbeit enthält die experimentellen Resultate der Absorptionsspektra einer Reihe heterocyclischer Verbindungen. Diese Resultate haben ein grosses theoretisches Interesse wegen der Vergleiche mit den Benzolderivaten und der Möglichkeit die Einflüsse verschiedener Atomgruppen zu bestimmen. Die theoretische Bearbeitung dieser Resultate folgt in einer Arbeit von mir über den Prädissoziationszustand der Molekel. *V. Henri.*

2. Methode der Erhaltung der Absorptionsspektren.

Nach der Methode von Victor Henri wurden die ultravioletten Absorptionsspektren quantitativ untersucht. Die Spektren wurden mit zwei Quarzspektrographen von Hilger aufgenommen. Der grössere Spektrograph mit Eisen-Cadmiumfunken liefert ein Spektrum, das zwischen 3200 Å und 2200 Å eine Länge von 97 mm hat. Der kleine Spektrograph mit Kupfer-Kupferfunken liefert ein Spektrum von 52 mm zwischen 3200 Å und 1900 Å. Mit letzterem werden die Absorptionsspektren im äusseren Ultraviolett studiert. Das kontinuierliche Spektrum wurde erzeugt von einem Aluminiumfunken von hoher Frequenz unter Wasser. Dieser intensive Funken liefert eine kontinuierliche Schwärzung bis 1935 Å, es muss die Frequenz nicht weniger als 1000000 pro Sekunde sein.

Die Dampfspektren werden ausschliesslich mit diesem Funken photographiert, und zum Zwecke der Ausmessung von zwei Eisenspektren eingeschlossen. Als Expositionszeit wurde ein bis zwei Minuten genommen.

A. Erster Teil.

Absorptionsspektra der Grundkerne.

I. Das Thiophen.

$$\begin{array}{ccc} CH & - & CH \\ \| & & \| \\ CH & & CH \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & S & \end{array}$$

Die Reinigung wurde auf zweierlei Weise vorgenommen. Zuerst dreimal aus einem Gemisch fester Kohlensäure und Äther ausgefroren, dann eine Nacht über Natrium stehen gelassen und destilliert. Siedepunkt war 81° bis 82° bei 725 mm. Die Hauptmenge wurde genommen von 82° und 725 mm Druck. Es wurde nun auf andere Weise zu reinigen versucht über das basische Quecksilbersalz:

$$C_4H_4S(HgOOC.CH_3)_4,$$

das als weisses Salz erhalten wurde aus 7 g Thiophen, 70 g Wasser und 110 g reiner Essigsäure. Aus diesen Mengen erhielt ich 60 g basisches Quecksilber-Thiophensalz, welches mit 30 g konzentrierter reiner Salzsäure und 500 cm³ Wasser aufgespalten und hierauf destilliert wurde bei 81·7° bis 82°. Beide Destillate erwiesen sich als spektroskopisch identisch. Das Thiophen wurde photographiert in reinem,

flüssigem und dampfförmigem Zustand, dann in folgenden Lösungsmitteln (in Wasser gesättigt bis 100fach verdünnt):

in Hexan von 0·1 norm. bis 0·0001 norm.
„ Äther „ 0·1 „ „ 0·0001 „
„ Alkohol „ 0·1 „ „ 0·0001 „

Von den gefundenen Werten seien hier nur diejenigen angeführt, die zu den nebenstehenden Kurven verwendet wurden.

Tabelle 1.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
1. Thiophen in Hexan.			
2622	1144	0·19	—0·72
2584	1161	0·54	—0·27
2571	1167	1·08	0·03
2530	1186	14·08	1·15
2499	1200·5	61·03	1·78
2492	1203·8	108·4	2·03
2462	1218·5	541·8	2·73
2450	1225	859	2·93
2445	1227	1258	3·10
2432	1234	2335	3·40
2425	1237	2534 Max.	3·37
2400	1250	$\overrightarrow{2709}$	3·43
2393	1254	2795	3·45
2370	1266	3502	3·54
2357	1273	3803	3·58
2352	1275	4292 Max.	3·63
2336	1284	$\overrightarrow{4292}$	3·63
2298	1305	3803	3·58
2285	1313	3502	3·54
2200	1364	2795	3·45
2161	1388	2709	3·43
2105	1425	2097	3·32
2098	1430	1863	3·27
2063	1454	1751	3.24
1944	1543	1355	3·13
2. Thiophen in Alkohol.			
2445	1222	859	2·93
2412	1244	1860	3·27
2403	1249	2100	3·32
2400	1250	2335	3·37
2376	1263	3145	3·50
2357	1273	3500	3·54
2353	1275	3800	3·58
2340	1282	4060 Max.	3·61
$\overrightarrow{2264}$	1325	$\overrightarrow{3800}$	3·58
2255	1330	3500	3·54

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
2. Thiophen in Alkohol.			
2179	1377	3145	3·50
2165	1386	2795	3·44
2135	1405	2535	3·40
2079	1443	2220	3·34
2031	1477	2100	3·32
3. Thiophen in Äther.			
2468	1216	859	2.93
2445	1227	1550	3·19
2425	1237	2220	3·34
2405	1247	2795	3·44
2403	1249	3145	3·50
2385	1258	3800	3·58
2380	1261	4060	3·61
2376	1263	3500	3·54
2370	1266	4300	3·63
2340	1282	4500 Max.	3·65
2305	1302	4500	3·65
2229	1346	4300	3·63
2179	1377	4060	3·61
2170	1383	3800	3·58
2163	1387	3500	3·54
2149	1396	3145	3·50
2125	1412	2795	3·44
2055	1460	2535	3·40
4. Thiophen in Wasser.			
2490	1205	125	2·10
2442	1228	1005	3·00
2425	1237	1622	3·21
2415	1242	1993	3·30
2400	1250	2512	3·40
2385	1258	2915	3·46
2373	1264	3244	3·51
2370	1266	3780	3·58
2357	1273	3980	3·60
2352	1276	4171	3·62
2346	1279	4350 Max.	3·64
2290	1310	$\overrightarrow{4350}$	3·64
2270	1322	4171	3·62
2243	1337.5	3980	3·60
2229	1346	3780	3·58
2192	1368·6	3244	3·51
2170	1382	2915	3·46
2135	1405	2512	3·40
2105	1425	2164	3·33
2092	1435	1993	3·30
2088	1436·8	1946	3·29
2079	1443·0	1725	3·235
2070	1449·3	1622	3·21
2031	1477·1	1446	3·16

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
5. Thiophen in reinem flüssigem Zustande.			
2881	1041	0·028	— 1·553
2738	1096	0·056	— 1·252
2716	1104	0·100	— 1·000
2695	1113	0·160 Max.	— 0·800
2670	1126	0·189	— 0·724
2666	1125	0·283	— 0·548

Die Absorption der ultravioletten Strahlen durch das Thiophen beginnt bei $\lambda = 2900$ Å. Die Absorptionskurve (Fig. 1) steigt zuerst

Fig. 1.

langsam bis $\lambda = 2500$ Å, dann steigt sie sehr steil, erreicht ein hohes Maximum bei etwa 2350 Å mit einem molekularen Absorptionskoeffizient $\varepsilon = 4500$, dann sinkt die Kurve langsam, zeigt eine Wölbung in der Gegend von 2150 Å und sinkt hierauf immer mehr bis 1944 Å. Weiter

konnten wir das Spektrum nicht verfolgen, weil man dann im Vakuum photographieren müsste.

In reinem flüssigem Zustande kann man aus dem Absorptionskoeffizienten die Schichtdicken berechnen, in denen 90 % der verschiedenen Strahlen absorbiert werden. Diese Schichtdicke ist nämlich gleich $d = \frac{1}{\varepsilon \cdot c}$, für das Thiophen ist $c = \frac{M}{\delta} = \frac{84{\cdot}1}{1{\cdot}07} = 12{\cdot}8$, also ist $d = \frac{1}{12{\cdot}8 \cdot \varepsilon}$ cm.

Man findet so folgende Werte:

λ	d in Millimeter
2881	28
2738	14
2716	7·8
2666	2·8
2571	0·7
2343	0·000018

Das sind diejenigen Schichtdicken, mit denen man arbeiten muss, wenn man irgendwelche photochemische Reaktionen am Thiophen verfolgen will.

Wenn man näher das Absorptionsspektrum des reinen Thiophens betrachtet, so sieht man, dass bei 2695 Å, $\nu = 1113 \cdot 10^{12}$ ein kleines, schmales Band sich befindet, dem Maximum entspricht der Wert $\varepsilon = 0{\cdot}16$.

Die Kurve des reinen Thiophens schliesst sich an die der Hexanlösung gut an. In Hexanlösung sieht man dann ein zweites schmales Band, dessen Lage auf photometrischem Wege bestimmt wurde. Es befindet sich bei $\lambda = 2412$, $\nu = 1243 \cdot 10^{12}$ und der Absorptionskoeffizient ist gleich $\varepsilon = 2520$.

Das hohe intensive Band ist in Hexan viel schmäler als in den anderen Lösungsmitteln und befindet sich bei $\lambda = 2343$, $\nu = 1281 \cdot 10^{12}$ und $\varepsilon = 4500$.

Auf dem absteigenden Ast der ultravioletten Seite findet sich eine Wölbung, die auf die Existenz eines vierten Bandes hinweist. Die Lage des Maximums dieses Bandes ist ungefähr bei $\lambda = 2150$, $\nu = 1396$ und $\varepsilon = 2600$.

Die anderen Lösungsmittel von Thiophen zeigen nur das dritte Band. Thiophen in Alkohol zeigt ein Spektrum, das ziemlich parallel dem in Hexan verläuft und sich von ihm nur dadurch unterscheidet,

dass das Absorptionsband breiter geworden ist und das Maximum tiefer zu liegen kommt. Etwas höher als in Alkohol, aber niedriger als in Hexan ist das Maximum des Bandes in Wasser, das ebenfalls bedeutend breiter ist als in Hexan. In Äther besitzt das Thiophen das breiteste Band, das Maximum erreicht indes die gleiche Höhe wie in Hexan.

Das Absorptionsspektrum des Thiophendampfes.

Die Absorption des Thiophens in Dampfform wurde unter einer Schichtdicke von 100 cm bei gewöhnlicher Temperatur und verschiedenen Drucken untersucht. Dann noch mit einem neuen sehr grossen

Tabelle 2. Absorptionsspektrum des Thiophendampfes.

Druck in Millimeter	λ	$\frac{1}{\lambda}$		$\Delta \frac{1}{\lambda}$
34	2522·5	39643		
34	2509	39857		214
34	2494	40096		239
5·6	2479·3	40334		238
0·71	2466	40552		218
0·71	2452	40783	1140	231
0·012	2439·4	40994	1137	211
0·012	2426	41220	1124	226
0·00021	2414	41425		205
0·00021	2404	41597		172
0·00021	2394·5	41762		165
0·00021	2379	42034		272
0·00021	2372·8	42144	1150	(110)
0·00012	2359·5	42382	1162	238
0·00012	2349	42571	1146	189
0·00012	2339	42753	1156	178
0·00012	2327	42974		221
0·00012	2313·5	43225		251
0·00012	2308	43328	1184	(103)
0·00012	2298	43516	1134	188
0·00012	2287·5	43716	1145	200
0·00012	2277·5	43908	1155	192
0·00012	2265	44150	1176	242

Im Mittel = 205

Spektrograph unter einer Schichtdicke von 30 cm bei einer Reihe von Temperaturen bis 90°.

Der Dampf wird portionenweise in ein gut evakuiertes Rohr mit Quarzfenstern eingeführt.

Das so aufgenommene Spektrum zeigt im Ultravioletten eine Reihe schmaler Banden, die sich zwischen 2522·5 und 2265 Å erstrecken. Diese Banden entstehen nicht auf einmal zugleich. Bei den niedrigsten Drucken, und zwar bei einem Druck von weniger als 0·0001 mm erhält man die am äusseren ultravioletten Ende befindlichen. Bei Erhöhung des Druckes kommen immer neue und neue Banden zum Vorscheine, welche sich immer mehr nach dem langwelligeren Ende zu erstrecken.

Wir haben das Dampfspektrum bis zum Drucke von 34 mm untersucht. Im ganzen finden wir 23 Banden, deren Lagen bei dem Drucke, bei dem sie erschienen sind, in der Tabelle 2 angegeben sind.

Wie man aus der Tabelle ersieht, befinden sich die Banden in einer mittleren Entfernung von 10 Å voneinander. Die nähere Betrachtung der Banden zeigt, dass sie sich nicht in feine Linien auflösen lassen, sondern kontinuierlich sind. Die Breite der Banden ist nicht die gleiche für alle. Die breitesten und etwas intensiveren Banden sind in der Tabelle dreimal gestrichelt, die folgenden zweimal und einmal und schliesslich punktiert. Die gar nicht unterstrichenen sind die schwächsten Banden.

Man bekommt folgende Zusammenstellung der zusammengehörigen Banden.

Tabelle 3.

I. Serie		II. Serie		III. Serie		IV. Serie	
$\frac{1}{\lambda}$	$\Delta\frac{1}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda}$	$\Delta\frac{1}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda}$	$\Delta\frac{1}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda}$	$\Delta\frac{1}{\lambda}$
41425	—	41597	—	40096	—	42974	—
42571	1146	42753	1156	41220	1124	44150	1176
43716	1145	43908	1155	42382	1162		
				43516	1134		

Die Breite der Banden ist ungefähr gleich 2 bis 4 Å. Da nun die Banden kontinuierlich sind und ganz verschwommen nach beiden Seiten, so kann man eine genaue Angabe der Lage der Banden nicht geben. Auf eine grössere Genauigkeit als 1 Å und manchmal sogar noch 2 Å für die Lage der Banden kann man nicht rechnen.

Da nun in diesen Gebieten einer Variation von um 1 Å einem Unterschied von $\Delta \frac{1}{\lambda}$ um 16 Einheiten in cm^{-1} entspricht, so muss man annehmen, dass die Differenzen $\Delta \frac{1}{\lambda}$ für die einzelnen Serien genügend konstant sind. Diese Differenz ist im Mittel gleich:

$$\Delta \frac{1}{\lambda} = 1150 \text{ cm}^{-1}.$$

Es lassen sich also die Banden in Serien einteilen mit einer Periodizität von 1150 cm^{-1}.

Wenn man nun die verschiedenen Serien miteinander vergleicht, so fällt eine zweite kleinere Periodizität auf, deren mittlerer Wert ungefähr gleich ist $\Delta \frac{1}{\lambda} = 205 \text{ cm}^{-1}$. Diese letzte Periodizität ist nicht konstant, aber in erster Annäherung für eine schematische Darstellung des Spektrums kann man sie annehmen.

Das ganze Absorptionsspektrum des Thiophendampfes lässt sich danach nach folgender Formel darstellen:

$$\frac{1}{\lambda} = 41425 + 1150 . n + 205 . p,$$

mit $n = -1, 0, +1, +2$ und $p = -3, -2, -1, 0, +1, +2$.

Tabelle 4.

p	$n = -1$	$n = 0$	$n = +1$	$n = +2$
-3	39660	40810	—	—
-2	39865	41015	42165	43315
-1	40070	41220	42370	43520
0	40275	**41425**	42575	43725
$+1$	40480	41630	42780	43930
$+2$	40685	41835	42985	44135
$+3$	40890	42040	43190	44340

Tabelle 5.

p	$n = -1$		$n = 0$		$n = +1$		$n = +2$	
	λ ber.	λ beob.	λ ber.	λ beob.	λ ber.	λ beob.	λ ber.	λ beob.
-3	2521·4	2522	2450·4	2452	—	—	—	—
-2	2508·5	2509	2438·1	2439·4	2371·6	2372·8	2308·6	2308
-1	2495·6	2494	2426	2426	2360·1	2359·5	2297·8	2298
0	2482·9	2479	2414	2414	2348·8	2349	2287	2287·5
$+1$	2470·3	2466	2402·1	2404	2337·6	2339	2276·4	2277·5
$+2$	—	—	2390·4	2394·5	2326·4	2327	2265·8	2265
$+3$	—	—	2378·7	2379	2315·3	2313·5	—	—

In den Tabellen 4 und 5 sind die nach der Formel berechneten Wellenlängen der Banden und die beobachteten angegeben. Die Fig. 2 gibt die Verteilung der Serien des Dampfspektrums. Die allgemeine Übereinstimmung ist in erster Annäherung eine genügende, wenn man bedenkt, dass es sich um verschwommene Banden handelt.

Fig. 2.

Über die Deutung dieser Erscheinung, d. h. der Verteilung der Banden, kann man folgendes aussagen: Die Struktur des Absorptionsspektrums entspricht dem Schema, das von V. Henri als ein zweiquantiges bezeichnet worden ist[1]), d. h., bei den Anregungen der Molekeln werden die Elektronenbewegungen und Schwingungen der Atome oder Atomgruppen gequantelt. Dagegen ist die Rotation der Molekel selbst nicht gequantelt. Die zwei Grundperiodizitäten 1150 und 205 geben die Frequenzen der Schwingungen der Atome oder Atomgruppen, aus denen die Molekel selbst besteht. Welchen Atomen oder Atomgruppen diese Frequenzen entsprechen, kann man bis jetzt noch nicht sagen. Um dies zu entscheiden, müsste man einige Derivate des Thiophens im Dampfzustande untersuchen und dann würde man sehen, wie sich die eine oder andere Grundfrequenz dabei ändert.

II. Die Furangruppe.

1. Das Furan.

```
CH—CH
‖    ‖
CH   CH
  \ /
   O
```

Die Darstellung desselben erfolgte aus Brenzschleimsäure, welche im Bombenrohr auf 270° bis 300° erhitzt, sich in Furan umwandelt.

[1]) Compt. rend. **177**, 1037 (1923).

Die Umsetzung geht wohl gut von sich, doch kann infolge des hohen Gasdruckes nur eine geringe Menge im Rohre eingeschmolzen werden, so dass sich die Gewinnung einer beträchtlichen Furanmenge zu einer kostspieligen und langwierigen Darstellung gestaltet. Das so erhaltene Produkt wurde durch einen Schlangenkühler destilliert und in einer Eismischung aufgefangen. Es ist eine ganz farblose Flüssigkeit, die bei 31° schon siedet. Das Furan wurde allein und in Hexanlösung von der Konzentration 2 norm. bis $^1/_{1000}$ norm. photographiert.

Das Absorptionsspektrum ist auf der Fig. 3 abgebildet. Die Absorption der ultravioletten Strahlen beginnt etwa bei 3000 Å, die Kurve

Tabelle 6.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
Furan in flüssigem Zustand.			
2995	1001	0·0194	— 1·713
2881	1041	0·0394	— 1·407
2840	1056	0·0780	— 1·107
2826	1062	0·130	— 0·886
2823	1063	0·150	— 0·824
2715	1105	0·251	— 0·600
2704	1109	0·292	— 0·538
Furan in Hexan.			
2829	1062	0·135	— 0·870
2879	1079·5	0·135	— 0·870
2803	1070	0·16	— 0·796
2813	1066	0·175 Max. →	— 0·757
2765	1085	0·16	— 0·800
2747	1092	0·27 Max.	— 0·580
2721	1102	0·25	— 0·603
2665	1126	0·27	— 0·569
2631	1140	0·387	— 0·413
2613	1148	0·45 Max.	— 0·350
2395	1252	0·95	— 0·033
2530	1186	0·760	— 0·120
2516	1192	0·82 Max.	— 0·090
2369	1266	0·93	— 0·032
2344	1280	1·50	0·176
2327	1288	2·7	0·431
2312	1298	6·13	0·787
2303	1302	14·8	1·17
2299	1306	23·34	1·36
2255	1330	140	2·14
2243	1337	350	2·54
2236	1342	542	2·73
2205	1360	1084	3·03
2177	1376	2335	3·37

steigt sehr schnell. Man sieht nun in der Hexanlösung vier schmale Banden, deren Maxima folgende Lagen besitzen:

Maximum	λ	ν	ε	$\log \varepsilon$
I	2813	1066	0·175	— 0·757
II	2747	1092	0·27	— 0·580
III	2613	1148	0·45	— 0·350
IV	2516	1192	0·82	— 0·090

Fig. 3.

Dann verläuft die Kurve fast horizontal bis etwa 2350 Å und von da an steigt plötzlich die Kurve sehr schnell, ohne dass man zu einem Maximum in dem untersuchten Gebiet gelangt. Wir haben das Spektrum nun bis 2177 Å untersucht und bei dieser Wellenlänge ist der Absorptionskoeffizient gleich 2335. Es ist wahrscheinlich, dass im äusseren Ultravioletten das Maximum sich befindet.

Die Furankurve verläuft parallel der Tiophenkurve mit einer Verschiebung nach Ultravioletten von etwa 240 Å. Den Vergleich und die Besprechung werden wir weiter noch behandeln.

```
                       CH—CH
                       ‖    ‖
III. Das Pyrrol.       CH   CH
                         \ /
                         NH
```

III. Das Pyrrol.

Das Pyrrol ist im Institute von Victor Henri von Friedli untersucht worden.

Präparat von Poulenc frères, Paris. Reinigung desselben durch sorgfältige fraktionierte Destillation, Fällung mit metallischen Kali, Waschen mit optisch reinen Äther, Absaugen und Zurückgewinnen des Pyrrols. Das noch braungefärbte Präparat wird mit Dampf überdestilliert bei 126° bis 127° über Na_2CO_3. Hierauf bleibt das Präparat farblos. Lösung in optisch reinem Hexan von der Konzentration $^1/_{10}$ norm. bis $^1/_{10000}$ norm.

Die Absorptionskurve des Pyrrols: Auf der Übersichtsplatte sieht man einen beinahe geraden Verlauf von $\lambda = 3500$, $\nu = 860$, $\log \varepsilon = 0{\cdot}5$ bis $\lambda = 2100$, $\nu = 1410$, $\log \varepsilon = 4{\cdot}2$. Das kontinuierliche Spektrum aber ergibt eine Auflösung der Kurve in sechs feine Banden und in drei sehr flache, welch letztere bei etwa:

λ	ν	ε	$\log \varepsilon$
3333	900	0·45	— 0·35
2350	1275	400	+ 2·6
2100	1430	16000	+ 4·2

liegen. Sie machen sich bemerkbar als leichte Vorwölbungen im Kurvenverlauf. Die Form der feinen Banden erhellt am besten aus der Fig. 4. Die Zahlenwerte derselben sind folgende:

Band	λ	ν	$\frac{1}{\lambda}$	ε	$\log \varepsilon$
1	2743	1093	36456	4·5	0·653
2	2723·5	1101·5	36717	4·9	0·690
3	2685	1117·3	37244	8·0	0·903
4	2633	1139·4	37979	7·1	0·851
5	2619	1145·5	38183	8·0	0·903
6	2596	1155·6	38521	8·2	0·914

Die Analyse der erhaltenen Absorptionskurve des Pyrrols erlaubt folgendes zu sagen:

In der Molekel des Pyrrols befinden sich zwei Äthylenbindungen, die in konjugierter Lage zueinander stehen. Eine solche Anhäufung von zwei oder drei starken chromophoren Gruppen bewirkt in denjenigen Fällen, wo die Molekel durch andere Substitutionen nicht zu

Fig. 4.

beschwert ist, eine Erzeugung einer Reihe von feinen Banden. So findet man solche feine Banden bei:

Glyoxal $\underset{\substack{\| \\ O}}{HC}-\underset{\substack{\| \\ O}}{CH}$, Diacetyl $CH_3 . \underset{\substack{\| \\ O}}{C}-\underset{\substack{\| \\ O}}{C} . CH_3$, Acrolein $CH_2{=}CH . \underset{\substack{\| \\ O}}{CH}$

Crotonaldehyd $CH_3CH{=}CH . \underset{\substack{\| \\ O}}{CH}$, Keten $H_2C{=}C{=}O$

und für cyclische und heterocyclische Verbindungen wie bei Benzol

und seinen Derivaten, bei Pyridin und bei Furan und Thiophen. Diese Resultate sind von den Schülern von V. Henri und zwar von Lardy, Luthy, Steiner, Klingstedt, Castille und Friedli erhalten worden.

Die sechs feinen Banden des Pyrrols sind also erzeugt durch zwei Doppelbindungen. Nach der Theorie von V. Henri soll daraus geschlossen werden, dass diese beiden Gruppen in der Molekel gegeneinander schwingen und dass diese Schwingungen gequantelt sind, was auf eine elektrische Polarität in der Molekel hindeutet. Die Quantelung der Schwingungen der beiden Äthylengruppen gegeneinander erlaubt nun eine Grundfrequenz dieser Schwingungen zu berechnen. Wir sehen, dass die Differenzen in den Schwingungszahlen der sechs Banden folgende sind:

$\frac{1}{\lambda}$	$\Delta\frac{1}{\lambda}$
36456	
36717	261 = 1 · 261
37244	527 = 2 · 263
37979	735 = 3 · 245
38183	204 = 1 · 204
38521	338 = 2 · 172

Man sieht also, dass in der Verteilung der Banden eine Periodizität auftritt mit der Periode von etwa 260 cm^{-1}.

Es schwingen also die beiden Äthylengruppen in der Molekel mit einer Frequenz von $\frac{1}{\lambda} = 260$ cm^{-1} oder deren Multipla. Es ist nun interessant zum Vergleich zu erwähnen, dass für Benzol in der Molekel zwei Grundfrequenzen auftreten und zwar $\frac{1}{\lambda} = 159$ und $\frac{1}{\lambda} = 921{\cdot}4$, für Chlorbenzol findet V. Henri drei Frequenzen: 963, 443 und 60, für Toluol ebenfalls drei: 932·4, 263·6 und 180. Für das Thiophen, das dem Pyrrol am nächsten steht, sind zwei gefunden worden: 1150 und 205.

Diese Bestimmung der Schwingungsfrequenzen der chromophoren Gruppen in der Molekel ist wichtig, denn sie wird es erlauben, die Grösse und Form der Molekel zu bestimmen.

Was nun die breiten Banden des Pyrrols betrifft, so liegen sie im äussersten Ultravioletten, die stärkste befindet sich bei $\lambda = 2100$ und deren Intensität entspricht dem Absorptionskoeffizienten $\varepsilon = 16000$. Dieses Band erscheint in allen Verbindungen, die eine Äthylenbindung

und irgendein anderes Chromophor enthalten, z. B. ein Carboxyl oder ein Carbonyl, mit derselben Intensität.

So findet V. Henri beim Mesityloxyd $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\,.\,\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}\,.\,CH_3$, die Bande bei $\lambda = 2348$, $\varepsilon = 14000$, bei der Crotonsäure $\lambda = 1935$, $\varepsilon = 23000$. Nach Grossmann ist beim Äthoxylcrotonsäureester: $\underset{\underset{\displaystyle OC_2H_5}{|}}{CH_3\,.\,C}{=}CH\,.\,COOC_2H_5$ das Band bei $\lambda = 2289$, $\varepsilon = 18000$. Nach Lüthy liegt beim Acrolein das ultraviolette Band bei $\lambda = 2086$ und $\varepsilon = 17500$. Auch bei den cyclischen Verbindungen bekommt man in derselben Gegend sehr starke Banden, so z. B. beim Benzol um $\lambda = 2000$ befinden sich drei Banden von $\varepsilon = 8000$, beim Pyridin gegen $\lambda = 1950$ ein Band von $\varepsilon = 7500$, usw.

Vergleich der Absorptionsspektren der Grundkörper Furan, Thiophen und Pyrrol.

Wir haben auf der Fig. 5 die Kurven der drei Grundkörper gegeben. Man sieht, dass alle drei Kurven einen sehr ähnlichen Verlauf besitzen. Jede besteht aus zwei Absorptionsgebieten. Das erste A befindet sich für längere Wellenlängen, es ist ein breites Absorptionsgebiet von mittlerer Höhe, auf dem sich mehrere schmale Banden befinden. An dieses Gebiet schliesst sich direkt das zweite B an: dieses besteht aus einem sehr breiten Bande, deren Maximum weit im Ultravioletten sich befindet und deren Intensität mehr als 1000 mal grösser ist als für das Gebiet A.

Wenn man die Kurven untereinander vergleicht, so sieht man, dass die Furankurve am weitesten nach Ultraviolett sich befindet, dann folgt die Pyrrolkurve und schliesslich die von Thiophen. Zwischen der Thiophen- und der Furankurve besteht ein vollständiger Parallelismus im Gebiete B, die Thiophenkurve ist um 240 Å nach rot verschoben.

Dagegen im Gebiete A findet eine solche Verschiebung nicht statt, vielmehr ist die Thiophenkurve gegenüber der Furankurve teilweise nach Ultraviolett verschoben.

Die Pyrrolkurve besitzt eine mittlere Lage, ist aber nicht steil wie die beiden anderen. Im Gebiete A ist sie ganz parallel derjenigen von Furan, nur nach rot verschoben und die Absorption ist in diesem Gebiete etwa zehnmal stärker.

Alle drei Kurven zeigen im Gebiete A eine Gegenwart von schmalen Banden, deren Zahl bei den drei Körpern verschieden ist.

In bezug auf die Deutung dieser Absorptionskurven kann man nun folgendes aussagen: Die starke Absorption im Ultraviolettenende ist sehr ähnlich derjenigen, die man bei allen Körpern mit Äthylenbindungen findet. Es entspricht einer $CH=CH$ Gruppe immer eine Bande bei etwa 2000 Å mit einem Werte von der Grössenordnung $\varepsilon = 10000$. Wenn mehrere Äthylenbindungen in Ringform zusammengebunden sind, so findet man ebenfalls ein starkes Absorptionsgebiet in derselben Gegend, das manchmal mehrere Maxima aufweist, so z. B. sind beim Benzol nach V. Henri drei Banden bei $\lambda = 2068$, $\varepsilon = 5600$, $\lambda = 2034$, $\varepsilon = 7200$, $\lambda = 1978$, $\varepsilon = 7900$. Bei Thiophen, wo das Maximum gut gemessen wurde, liegt es bei $\lambda = 2150$ Å und $\varepsilon = 4500$, und ist also dieses Maximum ganz demjenigen von Benzol ähnlich.

Fig. 5.

Es ist notwendig, die Absorption des Pyrrols mit derjenigen des Pyridins zu vergleichen. Letzteres ist von Fischer und Steiner untersucht worden. Auf der Fig. 4 haben wir die Pyridinkurve punktiert eingezeichnet.

Man sieht nun, dass im Pyridin eine erste Reihe von fünf schmalen Banden auftreten, dann eine breite und starke Bande, welche das Minimum bei $\lambda = 2137$ hat, hierauf steigt die Kurve wieder und im

äusseren Ultravioletten befindet sich noch das Maximum einer breiten Bande, etwa bei $\lambda = 1940$ Å.

In der folgenden Tabelle geben wir nebeneinander die Spektra des Pyridins und des Pyrrols: Die Fig. 4 gibt die Absorptionskurven des Benzols, Pyridins, Pyrrols und Indols.

Tabelle 7.

Pyrrol		Pyridin	
λ	ε	λ	ε
Schmale Banden			
2743	4·5	2885	160
2723·5	4·9	2841	270
2685	8·0	2794	350
2633	7·1	2764	540
2619	8·0	2723	640
2596	8·2	—	—
Breite Banden			
3333	0·45	—	—
2350	400	2547	1630
2100	16000	1940	6000

Im ersten Gebiet ist die Absorption des Pyridins etwa 50mal stärker als diejenige des Pyrrols. Die Banden des Pyridins sind im Mittel um 100 Å nach rot gegenüber derjenigen des Pyrrols verschoben.

Es besteht also im ersten Teil des Spektrums eine gewisse Ähnlichkeit zwischen diesen beiden Körpern. Die erhöhte Absorption und die Verschiebung nach rot beim Pyridin muss der dritten Doppelbindung im Pyridinkern zugeschrieben werden.

B. Zweiter Teil.

Absorption der Derivate der Grundkerne.

I. Die Furanmonocarbonsäure.

$$\begin{array}{ccc} CH & - & CH \\ \| & & \| \\ CH & & C-COOH \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array}$$

Die käufliche Brenzschleimsäure wurde in Hexan bei Siedehitze gelöst und mehrmals umkristallisiert, zuletzt im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt = 129·5° bis 130°. Sie wurde in Hexanlösung von 0·02 norm. bis 0·0001 norm. und in Alkohol von 0·1 bis 0·0001 norm. untersucht.

Tabelle 8.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
1. Die Furanmonocarbonsäure in Hexanlösung.			
2779	1079·5	1·8	0·25
2762	1086	5·7	0·73
2747	1092	77	1·89
2737	1096	140	2·15
2712	1106	542	2·73
2705	1109	1084	3·03
2693	1114	2334	3·37
2679	1120	3940	3·60
2666	1125	4855	3·69
2655	1130	5600 Max.	3·75
2650	1132	$\overrightarrow{5888}$	3·77
2604	1152	7863	3·89
2553	1175	8600 Max.	3·95
2486	1206	$\overrightarrow{7863}$	3·89
2420	1240	7350	3·86
2380	1260·5	5880	3·77
2351	1276	4590	3·66
2334	1285	3330	3·52
2264	1325	2458	3·39
2252	1332	2197	3·34
2138	1403	1400	3·15
2117	1417	1258	3·10
2079	1443	1084	3·03
2045	1468	859	2·93
1979	1515	859	2·93
1944	1536	1400	3·15
2. Die Furanmonocarbonsäure in Alkohol.			
2767	1084	78	1·89
2755	1089	140	2·15
2710	1107	778	2·89
2700	1111	1084	3·03
2692	1114	1338	3·12
2677	1120	1806	3·26
2667	1125	2097	3·32
2645	1134	2709	3·43
2626	1142	3145	3·50
2600	1154	4500	3·65
2600	1153	6290	3·79
2572	1166	7350	3·86
2500	1200	7863	3·90
2427	1235	7863 Max.	3·90
2373	1264	$\overrightarrow{7863}$	3·90
2336	1284	7350	3·87
2302	1302	4500	3·65
2294	1308	3500	3·54
2264	1325	3145	3·50
2247	1335	2709	3·43
2085	1439	2709	3·43
2044	1468	3145	3·50
2000	1500	3500	3·54
1960	1535	4500	3·65

Die Absorption (Fig. 6) beginnt nach etwa 2750 Å, steigt sehr schnell, erreicht ein hohes breites Maximum bei $\lambda = 2553$, $\varepsilon = 8600$, dann sinkt die Kurve symmetrisch bis zu einem Minimum, das in Hexan sich bei $\lambda = 2012$ befindet und steigt dann wieder im äussersten Ultraviolett.

Fig. 6.

Gemeinsam mit dem Furan hat die Brenzschleimsäure die aufsteigende gerade Linie, daran schliesst sich an in Hexanlösung ein schmales Band bei $\lambda = 2655$, $\nu = 1130$, $\varepsilon = 5600$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}75$, auf welches das sehr breite Band zwischen $\lambda = 2650$ und 2380 folgt, das in Alkohol etwas gegen Ultraviolett verschoben ist. Die Absorptionskurve der Brenzschleimsäure in Alkohol unterscheidet sich noch von derjenigen in Hexan durch das Fehlen des schmalen Bandes.

Wenn man die steilen Zweige der Absorptionsspektren von Furan und Brenzschleimsäure miteinander vergleicht, so sieht man, dass sie vollkommen parallel verlaufen, die Kurve der Brenzschleimsäure ist etwa um 450 Å nach rot verschoben. Dieses Resultat muss mit demjenigen bei der Benzoesäure verglichen werden, nach Castille und Klingstedt[1]) ist das Spektrum der Benzoesäure gegenüber dem des Benzols um 250 Å nach rot verschoben, die Absorption ist etwa 5mal stärker und es befindet sich bei $\lambda = 2310$ ein breites Band mit $\varepsilon = 5000$, dieses Band ist analog demjenigen der Brenzschleimsäure bei $\lambda = 2553$ und $\varepsilon = 8600$.

[1]) Compt. rend. **176**, 749 (1923).

II. Furfurylalkohol.

```
CH—CH
‖    ‖
CH   C—CHOH
 \  /
  O
```

Der Furfurylalkohol wurde mehrmals destilliert im Vakuum und farblos erhalten. Er färbt sich aber schon bei Spuren von Luft.

Lösung in Hexan von 0·1 norm. bis 0·0001 norm. photographiert.

Tabelle 9.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
3261	920	1·08	0·033
3233	927·9	1·40	0·146
3077	975	5·42	0·734
2980	1006·7	7·78	0·891
2954	1015·6	10·84	1·033
2944	1019	14·00	1·146
2912	1030	16·25	1·209
2884	1040	20·97	1·32
2845	1054	27·1	1·433
2813	1066	35·0	1·544
2800	1071	46·6	1·669
2798	1072	78 Max.	1·892
2768	1083	→ 67·2	1·827
2727	1100	77·4	1·888
2685	1117	100	2·00
2644	1135	109 Max.	2·04
2631	1140	→ 100	2·00
2503	1198·6	67·2	1·827
2450	1225	58·3	1·76
2450	1225	63 Max.	1·80
2382	1259	→ 100	2·00
2365	1268	180	2·25
2353	1275	270	2·43
2348	1278	628	2·80
2294	1308	1806	3·25
2245	1336	3612	3·55
2063	1454	7780	3·89

Die Absorption des Furfurylalkohols (Fig. 7) beginnt bei etwa 3300 Å. Die Kurve steigt ziemlich rasch, erreicht ein Maximum bei $\lambda = 2644$, $\varepsilon = 109$. Auf dem aufsteigenden Aste befindet sich ein schmales Band bei $\lambda = 2798$, $\varepsilon = 78$. Dann sinkt die Kurve bis zu einem Minimum bei $\lambda = 2450$, $\varepsilon = 63$ und steigt dann sehr steil. Die Lage des Maximums im äussersten Ultraviolett haben wir nicht erreicht, aber die Kurve krümmt sich stark, so dass das Maximum zwischen 2000 und 1950 Å sich befindet bei $\varepsilon = 10000$.

III. Das Furfurol.

```
CH—CH
‖    ‖
CH   C—CHO
 \  /
  O
```

Reinigung. Zuerst wurde über die $NaHSO_3$-Verbindung zu reinigen versucht, doch gelang die Aufspaltung nicht.

Aus Hexanlösung in Kohlensäure—Äther-Gemisch ausgefroren, kristallisierte das Furfurol in Nadeln. Hierauf wurde es destilliert und die Fraktion im Stickstoffstrom nochmals destilliert und als farblose Flüssigkeit erhalten.

Lösung in Hexan von 0·1 norm. bis 0·0001 norm. untersucht.

Tabelle 10.

Das Normalspektrum des Furfurols in Hexanlösung.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
3764	796·0	1·75	0·243
3758	798·3	2·71	0·433
3750	800·0	3·14	0·497
3743	801·5	3·50	0·544
3733	803·6	5·42	0·734
3706	809	7·7 Max.	0·88
3703	810·0	→ 5·42	0·734
3632	826	7·7 Max.	0·88
3610	831·0	→ 6·07	0·783
3587	836·4	9·08	0·958
3565	841·5	12·58	1·099
3545	846·3	15·50	1·190
3538	847·9	19·01	1·279
3526	851	22·5 Max.	1·35
3500	857·1	→ 21·50	1·332
3455	868	28·5 Max.	1·45
3392	884	→ 27·10	1·433
3404	881	28·5 Max.	1·45
3226	929·9	→ 31·45	1·497
3310	906	35 Max	1·54
3100	967·7	→ 31·45	1·497
3185	942	36 Max.	1·55
3037	987·8	→ 27·10	1·433
3052	983	32 Max.	1·50
2967	1011·1	→ 27·10	1·433
2954	1015	31·45	1·50
2910	1030	54	1·73
2895	1036	77	1·88
2883	1040	108	2·04
2873	1044	186	2·27
2860	1048	361	2·56

Tabelle 10 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
2852	1052	542	2·73
2840	1056	774	2·88
2835	1058·2	1084	3·03
2828	1060	1750	3·24
2818	1064·6	2150	3·33
2800	1071	3500	3·54
2779	1079·5	4668	3·67
2773	1082	5700 Max.	3·75
2682	1118·6	$\overrightarrow{7003}$	3·84
2678	1120	6900 Max.	3·83
2638	1137·2	$\overrightarrow{6290}$	3·80
2495	1202·5	3500	3·54
2405	1249	2150	3·33
2370	1265·8	1750	3·24
2307	1300·4	1750	3·24
2246	1355	2150	3·33
2175	1379·3	3500	3·54
2117	1417	7003	3·84
2105	1425	9080	3·96
2105	1425	14000	4·15
2098	1430	18000	4·27

Die Absorptionskurve des Furfurols (Fig. 7) beginnt sehr weit gegen Rot, zeigt zunächst zwei schmale Banden von gleicher Höhe und von einer Breite von etwa 15 Å, verläuft dann steil nach oben ein breites Absorptionsband bildend, das sich aber in eine Reihe von Kleinbanden auflöst. Von diesen sind die ersten drei sehr schmal, die drei anderen etwas breiter. Der folgende Teil der Kurve verläuft sehr steil nach oben und erinnert mit seinem anschliessenden Kleinband und dem breiten Bande an die Kurve von Brenzschleimsäure. Verschieden ist hier nur die Form des Bandes, das im Gegensatz zu den in der Brenzschleimsäure unsymmetrisch erscheint. Während es auf der Seite nach Rot sehr steil verläuft und das Maximum bei $\lambda = 2678$, $\nu = 1120$, $\varepsilon = 6900$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}83$ erreicht, wird es von hier an gegen Ultraviolett zu immer breiter und breiter bis zum Maximum bei $\lambda = 2336$, $\nu = 1284$, $\varepsilon = 1750$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}20$.

Geht man aus von den Resultaten, welche Hartley und Dobie und auch Purvis bei der Untersuchung dieser Körper gefunden haben, so kann mit Recht behauptet werden, dass bei dieser Arbeit eine stattliche Anzahl neuer Banden gefunden wurden, welche von den erwähnten Forschern überhaupt nicht gesehen worden sind.

Während letztere im Furan nur allgemeine Absorption beobachtet

haben, wurden von uns vier Absorptionsbanden aufgefunden, deren Lagen bereits erwähnt wurde.

Im Furfurol gelang es Purvis, nur ein breites Band nachzuweisen, während wir zehn Banden gefunden haben, deren Maxima folgende Lage besitzen (siehe Tabelle 11).

Fig. 7.

Wenn wir die Absorptionsspektren der Furankörper miteinander betrachten, so können wir manche Beziehungen erkennen. Zunächst ist aus den Spektren die nahe Verwandschaft dieser Körper ersichtlich. Das breite Band der Brenzschleimsäure mit dem vorangehenden Kleinband findet sich wieder in Furfurol fast in gleicher Höhe und nur ein wenig parallel verschoben. Auch im Furfurylalkohol ist es erkennbar, nur dass es hier viel tiefer liegt. Das Furfurol und die Brenzschleim-

Tabelle 11.

Nr.	λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
1	3706	809	7·7	0·88
2	3632	826	7·7	0·88
3	3526	851	22·5	1·35
4	3455	868	28·5	1·45
5	3404	881	28·5	1·45
6	3310	906	35	1·54
7	3185	942	36	1·55
8	3052	983	32	1·50
9	2773	1082	5700	3·75
10	2678	1120	6900	3·83

säure haben ferner gemeinsam mit dem Furan die aufsteigende gerade Linie, welche bei allen drei parallel verläuft.

Was die grosse Zahl der schmalen Banden in Furfurol betrifft, so lässt sich dies wahrscheinlich auf den Einfluss der Aldehydgruppe im Furankern zurückführen, hingegen scheint der Eintritt der Carboxyl- und der Alkoholgruppe durch ihren gesättigten Charakter hemmend auf die Schwingungen im Molekül zu wirken, so dass die schmalen Banden im Furfurylalkohol und in der Brenzschleimsäure verschwinden.

Der Vergleich der Absorptionskurven der Brenzschleimsäuren und des Furfurols zeigt, dass die Einführung der $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$-Gruppe eine erste Gruppe von Banden zwischen $\lambda = 3750$ und 3000 erzeugt, diese Gruppe fehlt in der Brenzschleimsäure. Die starke Bande bei $\lambda = 2678$, $\varepsilon = 6900$ im Furfurol ist analog der Bande der Brenzschleimsäure bei $\lambda = 2553$, $\varepsilon = 8600$, es findet nur eine Verschiebung um 126 Å nach Rot statt.

Die Kurve des Furfurols ist sehr ähnlich derjenigen des Benzaldehyds, wie das schon von V. Henri und Bielecki[1]) hervorgehoben wurde.

Das Furfurol in Dampfform ist von uns ebenfalls untersucht worden. Sein Absorptionsspektrum zeigt eine grosse Anzahl feiner Banden, insgesamt etwa 150[2]).

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 1914.

[2]) Das Absorptionsspektrum des Furfurols im Dampfzustande wird jetzt bei mir von Herrn Almazy untersucht. Es zeigt eine sehr schöne Feinstruktur im langwelligen Gebiet; diese verschwindet im kurzwelligen, wo die Molekel in einen „Prädissoziationszustand" übergeht. Das gesamte Spektrum lässt sich sehr schön in Serien einordnen. *V. Henri.*

C. Dritter Teil.

Kompliziertere 5-Ringe.

I. Das Indol.

NH

Präparat von Kahlbbaum wurde nach Verifizierung des Schmelzpunktes in optisch reinen Hexan umkristallisiert.

Lösung in Hexan von der Konzentration 0·1 bis 0·0001. Das Indol wurde von Friedli untersucht.

Die Absorptionskurve in Fig. 4 zeigt eine komplizierte Struktur. Von $\lambda = 3030$, $\nu = 990$, $\varepsilon = 2{\cdot}9$, $\log \varepsilon = 0{\cdot}46$ rasch ansteigend, erreicht die Kurve die Spitze des I. Bandes bei $\lambda = 2869$, $\nu = 1045$, mit $\varepsilon = 3800$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}58$. Hierauf fällt sie rasch ab bis $\varepsilon = 1200$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}08$ und steigt gleich wieder auf die frühere Höhe unter Bildung einer feinen Schulter bei $\nu = 1059$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}48$. Dann folgt eine Gruppe von drei feinen Banden, worauf die Kurve zwei breite starke Banden bei $\lambda = 2650$, $\nu = 1132$, $\varepsilon = 6290$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}80$ und $\lambda = 2150$, $\nu = 1382$, $\varepsilon = 25200$, $\log \varepsilon = 4{\cdot}4$ aufweist. Das erste der letzt erwähnten starken Banden weist auf beiden Schenkeln nahe der Spitze zwei feine Schultern auf.

Tabelle 12.
Zusammenstellung der Banden der Indolkurve.

Band	λ	ν	ε	$\log \varepsilon$
I	2869	1045·7	3800	3·579
II	2806	1069·4	4040	3·606
III	2788	1076·6	4060	3·608
IV	2762	1082·2	4140	3·617
V	2650	1132	6290	3·798
VI	2150	1382	25200	4·4
	Dazu kommen noch die feinen Schultern mit den Werten:			
	2825	1059	7000	3·5
	2712	1107	5300	3·36
	2631	1140	5300	3·36

Auf der Fig. 4 ist unter 1 die Kurve des Indols gezeichnet. Diese Kurve entspricht einer Molekel, die aus der Verschmelzung des Ben-

zols und des Pyrrols entstanden ist. Man sollte daher erwarten, dass die Absorptionskurve des Indols mit einer solchen aus der Summe der beiden letzteren entstandenen übereinstimmen sollte. Dies ist aber nicht der Fall. Der Unterschied ist besonders stark für das Gebiet zwischen $\lambda = 3000$ und 2380. Im äussersten Ultraviolett ist dagegen ein vollständiger Parallelismus zwischen der Kurve des Pyrrols und der des Indols zu erkennen.

Dieses Resultat steht im vollen Einklang mit den Erfahrungen, die man bis jetzt an verschiedenen Benzolderivaten gemacht hat. Das Benzol besitzt im mittleren Ultraviolett eine Reihe von acht schmalen Banden mit Absorptionskoeffizienten von $\varepsilon = 100$ bis 200. Schon bei Einführung einfachster Atomgruppen wie $-CH_3$, NH_2 usw. steigt die Absorption um das Zehnfache. Die Banden werden gegen rot verschoben und deren Zahl wird ebenfalls geändert, wie das besonders die Arbeiten von Henri und Klingstedt gezeigt haben. Wenn man eine kompliziertere Gruppe einführt, z. B. eine $-COOH$-Gruppe wie in der Benzoesäure, so bekommt man im mittleren Ultraviolett eine geringere Anzahl von Banden, nur noch drei bei $\lambda = 2831$, $\varepsilon = 860$, $\lambda = 2760$, $\varepsilon = 860$ und $\lambda = 2735$, $\varepsilon = 700$. Bei Einführung von $COOH$ und einer $-OH$-Gruppe verschmelzen alle feinen Banden zu einem breiten bei $\lambda = 3027$, $\varepsilon = 3800$, wie es Castille und Klingstedt gezeigt haben.

Im Falle des Indols ist das Spektrum verschieden von dem des Benzols und Pyrrols, nur besteht noch eine Feinstruktur der Banden im mittleren Ultraviolett, ähnlich wie in Pyrrol. Die Molekel des Indols verhält sich in bezug auf die Absorption als ein ganzes schwingendes System.

II. Das Fluoren.

CH_2

Das Fluoren wurde über Hexan mehrmals umkristallisiert und als weissglänzende, kleine Kristalle erhalten, die bei 113° bis 114° schmelzen.

Es wurde photographiert in Hexanlösung von 0·1 bis 0·0005 norm. und in alkoholischer Lösung in gleicher Konzentration. Das Alkoholspektrum des Fluorens ist ganz das gleiche wie das der Hexanlösung, mit derselben Anzahl der spitzen Banden und derselben Stellung sogar, so dass es genügt, nur auf die Resultate in Hexan näher einzugehen.

Tabelle 13.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
		Gebiet A.	
3840	781	2·00	0·30
3792	789·7	9·71	0·99
3758	798	42·9	1·63
3736	803	55 Max.	1·74
3720	806	→ 32·9	1·52
3689	813·7	19·4	1·29
3682	815	30 Max.	1·47
3610	831	→ 8·59	0·93
3591	835·4	21·5	1·332
3565	841·5	43	1·64
3550	845	50 Max.	1·70
3535	847·7	→ 35	1·54
3504	856	30 Max.	1·47
3490	859·6	→ 23·3	1·37
3475	863	19·4	1·29
3452	869	22 Max.	1·34
3440	872	→ 19·4	1·29
3403	881·6	33	1·52
3375	889	40 Max.	1·61
3369	890	→ 33	1·52
3334	899·8	23 Max.	1·36
3330	901	→ 23·9	1·37
3321	903	19·4	1·29
3291	911·6	19 Max.	1·28
3247	924	→ 21·5	1·33
3227	929·6	33	1·52
3208	935	42·9	1·63
3204	936	45 Max.	1·65
3180	943	→ 21·5	1·33
3155	951	32 Max.	1·50
3125	960	→ 35	1·54
		Gebiet B.	
3105	966	70	1·84
3092	970	140	2·10
3067	978	271	2·43
3057	981	542	2·73
3043	986	1258	3·10
3030	990	3145	3·50
3021	993	8590	3·93
3001	999·6	9600 Max.	3·98
3000	1000	→ 8590	3·93
2986	1004·7	4783	3·68
2959	1014	3145	3·50
2949	1017	4060	3·61

Tabelle 13 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
		Gebiet B.	
2939	1020·7	6500 Max.	3·81
2871	1045	$\overrightarrow{4500}$	3·65
2891	1037·7	7500 Max.	3·87
2852	1052	$\overrightarrow{3145}$	3·50
2829	1060	4100 Max.	3·61
2818	1064	$\overrightarrow{4060}$	3·59
2804	1070	5790	3·76
2773	1082	7650 Max.	3·88
2753	1089·7	$\overrightarrow{10840}$	4·03
2728	1100	13700 Max.	4·14
2665	1125·7	$\overrightarrow{17500}$	4·24
2648	1132·9	18650 Max.	4·27
2615	1147	$\overrightarrow{18600}$ Max.	4·27
2522	1189	$\overrightarrow{15500}$	4·19
2459	1220	10840	4·04
2403	1248·5	5420	3·73
2370	1265·8	4300	3·63
2351	1276	3145	3·50
		Gebiet C.	
2300	1304	3145	3·50
2244	1336	5420	3·73
2218	1352·6	10840	4·03
2130	1408·5	27090	4·43
2065	1452·8	40600 Max.	4·61
2000	1500	$\overrightarrow{35000}$	4·54
1979	1518	31450	4·50

Tabelle 14. Die Maximalagen der Banden im Fluoren.

Nr.	λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
		Gebiet A.		
1	3736	803	55	1·74
2	3682	815	30	1·47
3	3550	845	50	1·70
4	3504	856	30	1·47
5	3452	869	22	1·34
6	3375	889	40	1·61
7	3334	899·8	23	1·36
8	3291	911·6	19	1·28
9	3204	936	45	1·65
10	3155	951	32	1·50

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Nr.	λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
		Gebiet B.		
11	3001·6	999·6	9600	3·98
12	2939	1020·7	6500	3·81
13	2891	1037·7	7500	3·87
14	2829	1060	4100	3·61
15	2773	1082	7650	3·88
16	2728	1100	13700	4·14
17	2648	1132·9	18650	4·27
18	2615	1147	18650	4·27
		Gebiet C.		
19	etwa 2061	1455	40000	4·60

Tabelle 15. Die Lagen der Minima im Fluorenspektrum.

Nr.	λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
1	3716—3700	807·3—810·8	18	1·25
2	3674—3593	816—835	7	0·84
3	3522—3516	852—853	26	1·42
4	3485—3466	861—865	19	1·28
5	3430—3417	875—878	19	1·28
6	3361—3345	892·6—897	18·7	1·27
7	3322—3302	903—908	16	1·20
8	3277—3248	916—923·6	16·5	1·22
9	3180	943·4	21·5	1·33
10	3130	957	31·0	1·49
11	2972—2957	1009—1014	3100	3·49
12	2928—2906	1024—1032	6150	3·79
13	2857—2839	1050—1056	3000	3·48
14	2821—2799	1063—1072	4100	3·61
15	2755—2740	1089—1095	7100	3·85
16	2716—2666	1105—1125	13500	4·13
17	2638—2626	1137—1142	18400	4·26
18	2600	1158	3000	3·48
19	2325	1290	3145·0	3·50
20	1990	1510	31500	4·49

Auf der Fig. 8 ist die Absorptionskurve des Fluorens (1) angegeben und zum Vergleich sind die Kurven von Naphthalin nach V. Henri und Steiner, Diphenylmethan nach V. Henri und Castille und Benzol nach V. Henri gezeichnet.

Die Absorptionskurve des Fluorens beginnt bei 3840 Å, steigt sehr steil bis zum Maximum bei $\lambda = 3736$, $\varepsilon = 55$ und teilt sich in drei Absorptionsgebiete. Der erste Teil A enthält eine Reihe von zehn schmalen Banden, die sich zwischen $\lambda = 3736$ und 3155 Å erstrecken.

Sie sind sehr schmal, besitzen eine Breite von etwa 20 Å und haben sehr scharfe Maxima, deren Lage daher genau bestimmt werden konnte und die samt den Minima in der Tabelle angegeben sind.

Fig. 8.

Im Gebiete A ragen vier Banden von den übrigen deutlich hervor, besitzen also eine bedeutend stärkere Absorption und zwar von links nach rechts fallend mit folgenden Absorptionskoeffizienten $\varepsilon = 55$, 50, 40 und 45. Sie absorbieren also ungefähr doppelt so stark als die anderen schmalen Banden, deren Absorptionskoeffizient zwischen 19 und 30 variiert. Diese stärkeren Banden: 1, 3, 6 und 9 entsprechen

den Frequenzen $\nu = 803, 845, 889, 936$, sie befinden sich ungefähr in gleicher Entfernung voneinander, man hat nämlich $\Delta\nu = 42, 44, 47$, in $\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1} ausgedrückt erhält man $\Delta\frac{1}{\lambda} = 1400, 1460$ und 1580 cm^{-1}.

Die Lage der Minima in diesem Gebiet ist weniger verschieden, sie liegen zum grossen Teil fast in gleicher Höhe, etwa bei $\varepsilon = 20$, nur nach dem zweiten Band hat man ein verhältnismässig sehr tiefes Minimum bei $\varepsilon = 7$.

Von $\lambda = 3125$ Å steigt die Absorptionskurve ausserordentlich steil an bis zum Maximum des zweiten Bandes, das sich bei $\lambda = 3000$ und $\varepsilon = 9600$ befindet. Dasselbe gehört bereits dem zweiten Absorptionsgebiet B an, welches wiederum eine Reihe von Banden besitzt und zwar sieben schmale und ein flaches Band. Die Absorptionskurve fällt bei $\lambda = 3000$ steil ab von $\varepsilon = 9600$ bis zum Minimum bei $\varepsilon = 3100$, steigt dann wieder hinauf bis $\varepsilon = 7500$, $\lambda = 2890$, um noch einmal auf $\varepsilon = 3000$ hinabzusinken. Von hier an steigt sie wiederum in breitem Bogen nach aufwärts, ein breites Absorptionsband bildend, das sich zugleich in mehrere schmale Banden auflöst.

Auf dem aufsteigenden Ast dieser breiten Bande befinden sich drei schmale, das Maximum löst sich ebenfalls in zwei Banden auf bei $\lambda = 2648$ und 2615, $\varepsilon = 18600$. Die Absorption im Gebiete B ist somit mehr als 300 mal stärker als in dem von A. Nach diesem Gebiet sinkt die Kurve, erreicht ein Minimum bei $\lambda = 2325$, $\varepsilon = 3000$, $\log\varepsilon = 3{\cdot}48$, von da steigt sie wieder steil bis zum letzten Maximum, Gebiet C, im äussersten Ultraviolett bei $\lambda = 2065$, $\varepsilon = 40600$. An dieses schliesst sich ein Minimum an bei $\lambda = 1990$, $\varepsilon = 31450$. Weiter konnten wir die Absorption nicht untersuchen.

Das Fluoren wurde schon früher von Baly und Tuck[1]) untersucht. Diese Autoren hatten im ganzen nur sieben Banden gefunden und haben nur die ersten zwei Absorptionsgebiete A und B beobachtet. Die ersten vier Banden sind angegeben bei $\lambda = 3731, 3571, 3356, 3236$. Die allgemeine Lage stimmt ungefähr mit den von uns gemessenen, aber die Autoren konnten nicht die feinen Banden beobachten, denn sie haben nicht ein kontinuierliches Spektrum benutzt, sondern ein diskontinuierliches Funkenspektrum, und dann haben die Autoren nur qualitative Übersichtsplatten gemacht und nicht quantitativ die Absorptionsspektra gemessen.

Um das Spektrum von Fluoren zu deuten, muss man es mit dem-

1) Journ. Chem. Soc. **93** (1909).

jenigen von Naphthalin, Diphenylmethan vergleichen. Dieser Vergleich wurde in einer Arbeit von A. Castille[1]) gemacht.

Man sieht aus der Fig. 8, dass die Kurve des Diphenylmethans zwei Absorptionsgebiete A und B aufweist, deren Lage und Intensität sehr ähnlich dem Gebiete des Fluorens sind. Nur ist im Diphenylmethan keine Auflösung in feine Banden zu beobachten, es befinden sich hier nur zwei flache Banden.

Im Naphthalin findet man ebenfalls das Absorptionsgebiet A und B, und zwar hier mit einer grossen Zahl feiner Banden, die sich im Dampfspektrum in sehr feine Banden und Linien auflösen lassen, wie es von V. Henri und Laszlo gezeigt wurde.

Das Naphthalinspektrum zeigt ausserdem noch eine sehr starke Bande im äussersten Ultraviolett, die ganz analog der Bande C des Fluorens ist.

Man sieht also, dass das Spektrum des Fluorens in der Mitte sich befindet zwischen demjenigen des Naphthalins und dem des Diphenylmethans. Es entspricht das Gebiet A und das Auftreten der feinen Banden im Gebiet B der gegenseitigen Wirkung der beiden Benzolkerne im Fluoren.

III. Das Carbazol.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde mehrmals in reinem siedendem absoluten Alkohol umkristallisiert und weisse, seidenglänzende Blättchen, die bei 238° schmelzen und sehr beständig sind, erhalten.

Es wurde photographiert in Hexanlösung von 0·002 norm. und 0·0001 norm.

Tabelle 16.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
3360	893	346	2·54
3352	895	722	2·86
3358	893	933	2·97
3340	898	1400	3·14
3326	902	2168	3·33
3316	904·7	2800	3·45
3306	907	3000 Max.	3·47
		→	
3261	920	1400	3·15
3225	930	2168	3·33

[1]) Bulletin Academie de Belgique 1926.

Tabelle 16 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
3196	939	2800	3·45
3168	947	3000 Max.	3·47
3151	952	2800	3·45
3037	988	2168	3·33
2994	1002	2168	3·33
2965	1012	2800	3·45
2944	1019	5418	3·73
2929	1024	12580	4·10
2912	1030	19000 Max.	4·28
2884	1040	12580	4·10
2853	1050	14000 Max.	4·15
2844	1055	12580	4·10
2795	1073	12650 Max.	4·10
2788	1076	10110	4·01
2767	1084	5418	3·73
2748	1092	4668	3·67
2730	1099	4300 Max.	3·63
2665	1126	2168	3·33
2600	1154	2168	3·33
2558	1172	7740	3·88
2562	1171	10110	4·01
2550	1176	12000 Max.	4·08
2506	1197	10830	4·03
2492	1204	13550	4·13
2470	1215	21000	4·32
2420	1240	24000 Max.	4·38
2400	1250	23340	4·37
2388	1256	21000	4·32
2351	1276	21000	4·32

Tabelle 17. Die Lage der Maxima im Carbazol.

Nr.	λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
1	3306	907	3000	3·47
2	3168	947	3000	3·47
3	2912	1030	19000	4·28
4	2853	1050	14000	4·146
5	2795	1073	12650	4·10
6	2730	1099	4300	3·63
7	2550	1176	12000	4·08
8	2420	1240	24000	4·38

Die Absorptionskurve des Carbazols (Fig. 9) beginnt bei $\lambda = 3360$, steigt sehr steil an und erreicht bei einer ziemlich hohen Intensität $\varepsilon = 3000$ das erste Maximum bei $\lambda = 3306$. Von hier fällt die Kurve bis zum Minimum $\lambda = 3260$, $\varepsilon = 1400$, steigt wiederum ein zweites schmales

Band bildend bis zum Maximum bei $\lambda = 3168$, $\varepsilon = 3000$. Dann fällt die Kurve allmählich, beschreibt ein flaches Minimum etwa bei $\lambda = 3000$, $\varepsilon = 2100$ und wendet sich von hier wieder steil nach oben, dem zweiten Absorptionsgebiet zu.

Dieses erstreckt sich zwischen $\lambda = 2930$ und 2790 und umfasst drei schmale Banden, deren erstes bei $\lambda = 2912$, $\varepsilon = 19000$ sich befindet und die beiden anderen bei $\lambda = 2853$, $\varepsilon = 14000$ und $\lambda = 2795$, $\varepsilon = 12650$. Dann fällt die Kurve wieder steil nach unten, bildet nochmals ein schmales Band bei $\lambda = 2730$, $\varepsilon = 4300$ und sinkt dann

Fig. 9.

noch weiter bis $\varepsilon = 2100$, $\lambda = 2630$, wo sich ein flaches Minimum befindet, das den Abschluss des zweiten Teiles der Kurve bildet.

Im dritten Absorptionsgebiet wendet sie sich wieder steil nach oben, erreicht hier ein hohes Maximum bei $\lambda = 2550$, $\varepsilon = 12000$ und bildet schliesslich das letzte flache Band im äussersten Ultraviolett bei $\lambda = 2420$, $\varepsilon = 24000$.

Die Ähnlichkeit im Bau der Moleküle von Fluoren und Carbazol könnte die Vermutung aufkommen lassen, dass sich auch solche im Spektrum zeigen sollte, jedoch trifft dies nicht zu. Die beiden Spektren sind voneinander verschieden. Während das Fluoren die stattliche Anzahl von 19 Absorptionsbanden erreicht, besitzt das Carbazol deren nur acht. Ausserdem ist auch die Lage der Banden in bezug auf ihre Frequenz und ihre Intensität eine andere bei Carbazol als bei Fluoren.

Man kann daraus den Schluss ziehen, dass der Ersatz der CH_2-Gruppe durch die NH-Gruppe auf die Schwingungen des Moleküls von grossem Einfluss ist.

Es bestehen bei näherer Betrachtung doch einige gemeinsame Punkte zwischen den Spektren des Fluorens und des Carbazols. Die Carbazolkurve zerfällt nämlich ebenfalls in drei Absorptionsgebiete A, B und C von immer steigender Intensität. Das Gebiet A entspricht der gegenseitigen Einwirkung der beiden Benzolkerne.

Wenn man die Carbazolkurve mit der des Diphenylamins, die von Castille gemacht wurde, vergleicht, so sieht man, dass im Diphenylamin das Absorptionsgebiet A ganz fehlt. Das Gebiet B besteht aus einer starken breiten Bande, deren Lage und Intensität mit derjenigen des Gebietes B in Carbazol übereinstimmt.

Im Carbazol ist also die gegenseitige Wirkung der beiden Benzolkerne aufeinander stärker ausgeprägt als im Diphenylamin.

IV. Das Isatin.

CO
CO
NH

Das käufliche Isatin wurde in siedendem Eisessig gelöst, aus demselben und dann aus Wasser mehrmals umkristallisiert und so als schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 200° erhalten.

Untersucht wurde das Isatin in Äther von der gesättigten Lösung bis zur Konzentration 0·00001 norm.

Tabelle 18.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
4800	625	105	2·01
4705	637	467	2·66
4630	648	542	2·73
4415	679·5	774	2·88
4275	702	1048	3·03
4100	732	1258	3·10
4046	741	1355 Max.	3·13
3995	751	1258	3·10
3790	791	1011	3·00
3735	803	774	2·88
3650	822	541	2·73
3680	815·2	700	2·84
3526	850·8	466	2·66
3495	858·4	271	2·49
3418	877·7	200	2·30
3284	913·8	105	2·01
3225	930	105	2·01

Tabelle 18 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
3154	951	200	2·30
3145	954	271	2·49
3139	956	466	2·66
3100	968	774	2·88
3096	969	1011	3·00
3085	972	1258	3·10
3067	978	1550	3·19
3052	983	1860	3·27
3037	988	2100	3·32
2961	1013	2709	3·43
2880	1042	3500 Max. $\longrightarrow$	3·54
2831	1060	2709	3·43
2748	1092	2100	3·32
2716	1104	1860	3·27
2665	1125	1550	3·19
2631	1140	1355	3·13
2599	1154	1355	3·13
2586	1160	1555	3·19
2573	1166	1860	3·26
2560	1170	2100	3·32
2550	1176	2709	3·43
2530	1183	3500	3·54
2538	1182	4516	3·65
2530	1186	5418	3·73
2506	1197	10830	4·03
2506	1197	14000	4·14
2506	1197	18060	4·25
2506	1197	23350	4·36
2400	1250	31450 Max. $\longrightarrow$	4·50
2375	1263	31400	4·50
2354	1274	23350	4·36
2336	1284	18060	4·25
2318	1294	14000	4·14
2300	1304	10830	4·03
2190	1369·9	9080	3·96
2112	1420·4	10830	4·03
2105	1425	18060	4·52

Das Absorptionsspektrum von Isatin (Fig. 10) beginnt bei $\lambda = 4800$ und zeigt gar keine Kleinbanden, sondern nur drei breite Banden, von denen das eine sehr weit gegen das sichtbare zu liegt mit einem Maximum bei $\lambda = 4046$, $\nu = 741{\cdot}5$ und einer Höhe $\varepsilon = 1355$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}13$. Es ist zugleich das breiteste Band. Das zweite ist an Breite geringer als das erste, ist aber stärker. Das Maximum befindet sich bei $\lambda = 2880$, $\nu = 1041{\cdot}7$, $\varepsilon = 3500$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}54$. Das dritte Band erreicht die grösste Höhe und ist das schmalste Band. Sein Maximum befindet sich bei $\lambda = 2400$, $\nu = 1250$, $\varepsilon = 31450$, $\log \varepsilon = 4{\cdot}50$. Auffallend ist die schöne Symmetrie der Banden. Das erste steigt allmählich auf

und symmetrisch wieder ab bis zum Minimum log $\varepsilon = 1{\cdot}98$, $\lambda = 3250$, $\nu = 923$.

Das zweite Band ist ebenfalls symmetrisch im auf- und absteigen-

Fig. 10.

den Ast und hat das Minimum bei log $\varepsilon = 3{\cdot}10$, $\lambda = 2619$, $\nu = 1145$. Das Minimum des letzten Bandes ist sehr breit und liegt ungefähr bei log $\varepsilon = 3{\cdot}90$, $\lambda = 2200$, $\nu = 1363$.

V. Das Rhodanin.

$$S = C\!\!<\!\!\begin{array}{l} NH-CO \\ S-CH_2 \end{array}$$

Das Präparat von Dr. Gränacher wurde zuerst aus heissem Wasser mehrmals umkristallisiert, dann aus absolutem Äther schöne glänzendgelbe Kriställchen erhalten, die bei 169° schmelzen.

Tabelle 19.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	log ε
3154	951·2	703	2·85
3135	956·9	1011	3·00
3095	969·3	3500	3·54
3057	984	9080	3·89

Tabelle 19 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	ε
3037	988	10100	4·00
2985	1005	17500	4·24
2912	1030	21000 Max.	4·32
2858	1049·7	→ 17500	4·24
2788	1076	10800	4·03
2770	1083	6290	3·80
2697	1112	4668	3·67
2658	1128·7	3500	3·54
2640	1137	3500	3·54
2612	1148·6	4668	3·66
2585	1160	7030	3·85
2555	1174·2	10100	4·00
2514	1193	15000	4·17
2511	1194·7	17500	4·24
2505	1197	15000 Max.	4·17
2493	1204	→ 17500	4·24
2440	1229·5	10100	4·00
2400	1250	7030	3·85
2380	1260	5420	3·73
2370	1265	4468	3·67
2355	1274	2710	3·43
2343	1280	2335	3·37
2245	1336	1860	3·27
2180	1376	5420	3·73
2218	1352	2710	3·43
2165	1385·7	7000	3·84
2140	1402	10100	4·00
2092	1425	10800	4·03
—	1473	14000	4·14

Fig. 11.

Photographiert wurde das Rhodanin in einer Lösung von einem Äther—Hexan-Gemisch im Verhältnis 3 : 10 von der Konzentration 0·0001 norm.

Die Absorption des Rhodanins (Fig. 11) beginnt bei $\lambda = 3150$ Å, steigt sehr steil nach oben und besitzt zwei breite Banden in der Gegend zwischen $\lambda = 3040$ bis 2790 und $\lambda = 2550$ bis 2440. Ihre Form ist schön symmetrisch und ähnlich dem zweiten und dritten Band in Isatin. Ausserdem haben sie mit ihnen fast die gleiche Lage gemeinsam, in bezug auf die Frequenz. Das Maximum des ersten Bandes befindet sich bei $\lambda = 2912$, $\nu = 1030$, $\log \varepsilon = 4{\cdot}32$ und das Minimum bei $\lambda = 2648$, $\nu = 1132$, $\log \varepsilon = 3{\cdot}54$. Das Maximum des zweiten Bandes bei $\lambda = 2505$, $\nu = 1197$, $\log \varepsilon = 4{\cdot}17$ und das Minimum bei $\lambda = 2265$, $\nu = 1325$ und $\log \varepsilon = 3{\cdot}26$.

D. Vierter Teil.

Die Absorptionsspektra von Anhydriden.

I. Phthalsäureanhydrid. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$

Das Kahlbaumsche Präparat wurde mehrmals sublimiert und weisse seidenglänzende Nadeln erhalten.

Es wurde in folgenden Lösungen untersucht:

1. In Hexan von 0·001 norm. bis 0.0001 norm.
2. In Alkohol von 0·2 norm. bis 0·0001 norm.
3. In Äther von 0·01 norm. bis 0·0001 norm.
4. In Wasser von 0·01 norm. bis 0·0001 norm.
5. In Natronlauge von 0·02 norm. bis 0.0001 norm.

Tabelle 20.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
1. Phthalsäureanhydrid in Hexan.			
3048	984	46·7	1·67
3030	990	70	1·85
3017	996	140	2·14
3008	997	209	2·32
3003	999	271	2·43
2980	1006	629	2·80
2970	1010	1258	3·10
2960	1013	1860	3·27
2939	1021	2709 Max.	3·43

Tabelle 20 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
2929	1024	1860	3·27
2923	1026	1355	3·13
2882	1041	1355	3·13
2877	1043	1550	3·19
2857	1050	1960	3·29
2852	1052	2000 Max.	3·30
2813	1066	$\overrightarrow{1355}$	3·13
2800	1071	1355	3·13
2788	1076	1622	3·21
2780	1079	1700 Max.	3·23
2769	1083	$\overrightarrow{1622}$	3·21
2749	1092	1258	3·10
2680—90	1119—1115	629	2·79
2628	1142	1258	3·10
2545	1179	2097	3·32
2498	1201	2709	3·43
2475	1212	3000 Max.	3·47
2424	1237	$\overrightarrow{2709}$	3·43
2375	1263	2097	3·32
2348	1277	1860	3·27
2276	1318	1258	3·10
2248	1334	1084	3·03
2264	1326	1084	3·03
2246	1336	1258	3·10
2215	1354	2097	3·32
2206	1360	2710	3·43
2194	1367	5420	3·73
2179	1377	10840	4·03
2175	1379	14000	4·14
2149	1396	23340	4·37
2112	1420	27090	4·43
2100	1430	27500 Max.	4·44
2079	1443	$\overrightarrow{27090}$	4·43
2026	1481	23370	4·36
2000	1500	15500	4·32
2. Phthalsäureanhydrid in Alkohol.			
2926	1025	233	2·37
2903	1033	350	3·54
2875	1043	703	2·85
2778	1080	780 Max.	2·90
2704	1109	$\overrightarrow{703}$	2·85
2563	1170	704	2·85
2475	1212	1080	3·03
2418	1240	1860	3·27
2413	1243	2097	3·32
2395	1252	2709	3·43
2336	1284	5850	3·75
2290	1310	10110	4·00
2209	1358	23340	4·36
2149	1400	35000	4·54

Tabelle 20 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	log ε
3. Phthalsäureanhydrid in Äther.			
3062	979	77	1·89
3045	985	135	2·13
3045	985	350	2·54
3025	992	542	2·73
3020	993	703	2·84
3015	995	1011	3·00
3000	1000	1355	3·13
2995	1001	2097	3·32
2985	1006	2330 Max. →	3·37
2770	1083	1355	3·13
2755	1089	1258	3·10
2737	1096	1258	3·10
2684	1117	1355	3·13
2666	1125	1550	3·19
2650	1132	1860	3·27
2631	1140	2335	3·37
2618	1146	2700	3·43
2545	1179	5420	3·73
2505	1198	7033	3·85
—	1227	7800 Max. →	3·90
2385	1258	7033	3·85
2348	1278	5420	3·73
2264	1325	5420	3·73
2245	1336	7033	3·85
2210	1357	13350	4·13
2190	1370	18600	4·26
2136	1404	35000	4·54
5. Phthalsäureanhydrid in Natronlauge.			
2881	1041	270	2·50
2832	1059	542	2·73
2813	1066	774	2·89
2775	1081	1011	3·00
2757	1088	1011 Max. →	3·00
2731	1098	1011	3·00
2666	1125	774	2·89
2614	1147·7	774	2·89
2540	1181	1400	3·14
2493	1203	1860	3·27
2460	1219	2335	3·37
2382	1259	3500	3·54
2288	1311	5400	3·73
2265	1324	7030	3·85
4. Phthalsäureanhydrid in Wasser.			
3030	990	35	1·54
3010	997	70	1·85
3000	1000	270	2·49

Tabelle 20 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
2980	1007	467	2·67
2954	1016	542	2·73
2926	1025	774	2·89
2912	1030	1011	3·00
2858	1050	1084	3·03
2837	1057	1400	3·14
2813	1066	1357 Max.	3·13
2783	1078	1400	3·14
2740	1095	1084	3·03
2675	1121	1011	3·00
2631	1140	1011	3·00
2573	1166	1084	3·03
2565	1170	1400	3·14
2530	1186	2335	3·37
2505	1197	2710	3·43
2415	1242	10840	4·03
2403	1248	14000	4·14
2346	1279	23350	4·37
6. Phthalsäure in Äther.			
2985	1005	35	1·54
2950	1017	70	1·84
2930	1023	140	2·14
2912	1030	233	2·37
2897	1035	271	2·50
2875	1043	542	2·73
2858	1050	774	2·88
2840	1056	1011	3·00
2785	1077	1400	3·14
—	1095	1500 Max.	3·16
2666	1125	1400	3·14
2525	1188	1400	3·14
2475	1212	1860	3·27
2404	1248	3500	3·54
2370	1265	7003	3·85
2245	1336	14000	4·14
2140	1402	23335	4·37
2088	1436·8	35000	4·54

Tabelle 21.

Die Lagen der Maxima in Hexanlösung.

Nr.	λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
1	2940	1020	2700	3·42
2	2852	1052	2000	3·30
3	2780	1079	1700	3·23
4	2475	1212	3000	3·47
5	2100	1430	27500	4·44

Tabelle 22.

Die Lagen der Minima in Hexan.

Nr.	λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	log ε
1	2922-04	1027—33	1200	3·07
2	2832-00	1060—71	1300	3·10
3	2760—56	1087—88·5	600	2·77
4	2263—52	1326—32	1000	3·00

Fig. 12.

Tabelle 23.

Nr.	Maxima		Minima	
	$\nu \cdot 10^{12}$	log ε	$\nu \cdot 10^{12}$	log ε
	Phthalsäureanhydrid in Äther.			
I	1006	3·36	1025	3·25
II	1040	3·32	1053	3·25
III	1065	3·28	1091	3·09
IV	1227	3·90	1303	3·73

Tabelle 23 (Fortsetzung).

Nr.	Maxima		Minima	
	$\nu \cdot 10^{12}$	$\log \varepsilon$	$\nu \cdot 10^{12}$	$\log \varepsilon$
	Phthalsäureanhydrid in Alkohol.			
I	1080	2·90	1140	2·80
	Phthalsäureanhydrid in Wasser.			
I	1069	3·12	1126	3·00
	Phthalsäureanhydrid in Natronlauge.			
I	1088	3·00	1140	2·88
	Phthalsäure in Äther.			
I	1095	3·16	1160	3·10

Das Absorptionsspektrum von Phthalsäureanhydrid (Fig. 13) zeigt die merkwürdige Erscheinung, dass es in den verschiedenen Lösungsmitteln immer ein anderes Spektrum besitzt. Das von Hexan ist grundverschieden von demjenigen in Alkohol und den anderen Lösungsmitteln. Während das in Hexan fünf Banden besitzt, zeigt das in Alkohol nur ein einziges, das in Äther vier und in Wasser und Natronlauge, ebenso wie die Phthalsäure selber, nur ein einziges breites Band.

Fig. 13.

Die Absorptionskurve des Phthalsäureanhydrids beginnt bei $\lambda = 3050$, steigt sehr steil und zeigt im Normalspektrum, d. h. in Hexan, zunächst eine Gruppe von drei spitzen Banden, zwischen $\lambda = 2960$ und 2770 mit abnehmender Höhe von

log ε = 3·42 bis 3·23. Vom dritten Maximum fällt die Kurve ziemlich tief bis zum Minimum bei log ε = 2·76. Das vierte Band besitzt eine schöne symmetrische Form, ist sehr breit, erreicht sein Maximum bei log ε = 3·47 und fällt wieder bis 3·00. Von hier an steigt die Kurve sehr steil bis log ε = 4·44, wo sie das letzte und flache Band bildet.

Die Absorptionskurve in Äther kommt dem Normalspektrum am nächsten, zeigt ebenfalls drei Kleinbanden von log ε = 3·36 bis 3·28. Das vierte Band besitzt ein flaches Maximum bei log ε = 3·90 und ein flaches Minimum log ε = 3·73.

Die übrigen Lösungsmittel haben ebenso wie Alkohol eine vom Normalspektrum ganz abweichende Absorption, die nur ein einziges flaches Band bildet, dessen Lage je nach dem Lösungsmittel verschieden verschoben ist.

Die Absorptionskurve der Phthalsäure in Äther kann man in den gleichen Typus einreihen, denn sie zeigt ein Spektrum, das ganz analog dem des Phthalsäureanhydrids in Alkohol, in Wasser und Natronlauge ist.

II. Bernsteinsäureanhydrid. CH_2-CO / CH_2-CO $>O$

Das Präparat wurde zuerst aus Chloroform und hierauf aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Weisse Kristalle, die bei 118° schmelzen.

Es wurde photographiert in: Hexanlösung 0·005 norm., Alkohollösung 0·2 norm. bis 0·0001 norm., Wasser 0·5 norm. und 0·1 norm., Äther 0·2 norm. und 0·01 norm. (Fig. 14).

Tabelle 24.

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	log ε
Bernsteinsäureanhydrid in Alkohol.			
2460	1219·5	1·5	0·176
2450	1224	2·0	0·30
2418	1241	3·5	0·54
2395	1253	4·6	0·66
2380	1260	7·0	0·84
2348	1278	9·3	0·97
2321	1292	14	1·14
2288	1311	20	1·30
2265	1324	28	1·44
2245	1336	46	1·66
2195	1367	70	1·84
Bernsteinsäureanhydrid in Äther.			
2550	1176	3·75	0·57
2534	1183	5·0	0·70
2525	1188	7·0	0·84

Tabelle 24 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
2500	1200	11·6	1·06
2480	1209·7	17·5	1·24
2430	1234·5	35·0	1·54
2388	1256	50·5	1·70
2344	1280	70·00	1·84
2194	1367	116·2	2·06
Bernsteinsäureanhydrid in Wasser.			
2566	1169	0·70	— 0·153
2500	1200	1·01	0·00
2461	1219	1·40	0·14
2430	1234	1·75	0·32
2410	1245	2·33	0·37
2390	1255	3·50	0·54
2348	1277·7	7·03	0·85
2321	1292·5	14·00	1·14
2265	1324	23·35	1·37

Fig. 14.

Tabelle 25. Bernsteinsäure.

Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, Schmelzpunkt 185°. Lösung in Wasser 0·5 norm. bis 0·01 norm.

λ	ν	ε	log ε
2562	1171	0·21	— 0·68
2527	1187	0·27	— 0·57
2492	1204	0·46	— 0·34
2459	1220	0·70	— 0·15
2429	1235	1·40	0·14
2395	1252	2·17	0·33
2388	1256	2·80	0·44
2373	1264	3·50	0·54
2343	1280	7·03	0·84
2306	1300	14·00	1·14
2280	1315·8	18·60	1·26
2265	1324	23·35	1·37

III. Maleinsäureanhydrid.
$$\begin{matrix} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{matrix} \!\!>\! O$$

Aus Chloroform umkristallisiert. Schmelzpunkt 50°. Untersucht in Ätherlösung von 0·1 norm. bis 0·001 norm., in Wasserlösung von 0·01 norm. bis 0·0001 norm.

Tabelle 26.

λ	ν	ε	log ε
Maleinsäureanhydrid in Äther.			
3370	890	3·5	0·54
3260	920·5	7·0	0·84
3100	967·7	14·0	1·146
2985	1005	23	1·37
2785	1077	70	1·845
2666	1125	140	2·14
2613	1148	233	2·37
2551	1176	350	2·54
2455	1222	700	2·84
2365	1268	1400	3·14
2305	1301	1750	3·24
2276	1318	2335	3·37
2265	1325	2709	3·50
2245	1336	3500	3·54
2205	1360	5050	3·70
2138	1403	7000	3·84
2025	1481	11650	4·06

Tabelle 26 (Fortsetzung).

λ	$\nu \cdot 10^{12}$	ε	$\log \varepsilon$
Maleinsäureanhydrid in Wasser.			
2868	1046	35	1·54
2800	1071	70	1·84
2693	1114	140	2·14
2631	1140	233	2·37
2504	1198	350	2·54
2400	1250	700	2·84
2338	1283	1400	3·14
2265	1324	3500	3·54

Fig. 15.

Das Bernsteinsäure- und Maleinsäureanhydrid (Fig. 15) sowie die Bernsteinsäure zeigen kein Absorptionsband, sondern nur kontinuierliche Absorption, welche in einer Geraden verläuft und nur zum Schluss sich etwas knickt. Dieses letztere deutet darauf hin, dass von hier an das

Absorptionsband zu erscheinen beginnt, aber dann so weit nach Ultraviolett sich erstreckt, dass es nicht mehr untersucht werden konnte.

Bei der Veröffentlichung dieser Arbeit will ich meinen wärmsten Dank aussprechen den gewesenen Assistenten Herrn F. W. Klingstedt, jetzt Professor der Chemie in Abo, der mir in liebevoller Weise sowohl bei der Reinigung der von mir untersuchten Körper als auch bei der Untersuchung der Absorptionsspektra hilfreich beigestanden hat, sowie Herrn A. Castille, jetzt Professor in Löwen.

Herrn Friedli muss ich dafür danken, dass er mir die Resultate seiner Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Herrn Prof. Victor Henri, meinem lieben und verehrten Lehrer, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, danke ich innigst für die mir geleistete freundlichste Unterstützung.

Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. II.

Von

A. Eucken und K. Dittrich.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.)

(Eingegangen am 28. 11. 26.)

a) Einleitung.

Das Ziel der vorangehenden [1] wie auch der vorliegenden Arbeit bestand in erster Linie darin, zu prüfen, ob und wie weit eine Trennung der direkt zu beobachtenden Wärmeleitfähigkeit der Metalle in einen spezifisch metallischen Anteil (λ_m) und einen nichtmetallischen Anteil (λ_k, Kristall- oder Isolatorleitfähigkeit) möglich ist. Zur Untersuchung gelangten zunächst einige reine Metalle (*Fe*, *Ni*, *Tl*), bei denen die Literaturangaben über Wärmeleitfähigkeit einer Ergänzung bedurften; die Hauptaufgabe bestand indessen in einer systematischen Untersuchung einiger Legierungen (*CuMn*, *PbTl*, *CuNi*). Im Gegensatz zu dem an reinem Antimon und Wismut erhaltenen Ergebnis gelang es bei den Legierungen nicht, die Trennung der beiden Wärmeleitfähigkeiten mit den bisher benutzten Methoden und Formeln durchzuführen.

Unter diesen Umständen erscheint es zweckmässig, vor einer detaillierteren Besprechung der Einzelergebnisse zunächst noch einmal eine kritische Diskussion derjenigen Überlegungen vorzunehmen, die den bisherigen Trennungsmethoden zugrunde liegen, und zu prüfen, ob und in welcher Richtung dieselben einer Erweiterung und Ergänzung bedürfen, damit die zunächst einander anscheinend widersprechenden Ergebnisse einheitlich gedeutet werden können.

Die Berechtigung zu der Annahme, dass den Metallen prinzipiell eine Isolatorleitfähigkeit zukommt, steht ausser jedem Zweifel; denn es ist undenkbar, sich ein aus irgendwelchen Atomen, Molekülen oder Ionen bestehendes festes Aggregat vorzustellen, welches als solches keine Wärmeleitung zeigt. Zum mindesten sehr wahrscheinlich ist es weiterhin, eben wegen des auffallenden Parallelismus zwischen elektrischem und Wärmeleitvermögen, dass der Wärmetransport bei Metallen keineswegs allein durch diese Isolatorleitfähigkeit zustande

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 431 (1924).

kommt. Fraglich ist dagegen von vornherein, wie sich diese beiden Leitfähigkeiten zu der zu beobachtenden Gesamtleitfähigkeit zusammensetzen. Es wäre an sich sehr wohl denkbar, dass die ursprünglich vorhandene (gedachte) Isolatorleitfähigkeit als solche durch das Hinzukommen einer metallischen Leitfähigkeit grundlegend umgestaltet wird, dass also beide Leitfähigkeiten in engster Wechselwirkung miteinander stehen und sich jedenfalls nicht einfach additiv überlagern. Ein naheliegendes Beispiel für einen derartigen Fall bietet das Wärmeleitvermögen einer Gasmischung, das sich keineswegs ohne weiteres additiv aus denen der Komponenten berechnen lässt [1]).

Eine endgültige Beantwortung dieser Frage kann offenbar nur eine umfassende Theorie des metallisch-festen Zustandes bringen; solange wir indessen noch nicht im Besitze einer solchen sind, bleibt nichts übrig, als den Versuch zu machen, unter Zuhilfenahme geeigneter Arbeitshypothesen auf empirischem Wege, durch Anstellung geeigneter Versuche, weiterzukommen.

Die von uns [im Anschluss an Königsberger [2])] bisher sowie auch im folgenden benutzte Arbeitshypothese sagt aus, dass die Isolatorleitfähigkeit λ_k und metallische Leitfähigkeit λ_m sich tatsächlich additiv zu der thermischen Gesamtleitfähigkeit λ des Metalles zusammensetzt:

$$\lambda = \lambda_k + \lambda_m . \tag{1}$$

Man wird diese Hypothese wohl von vornherein als recht plausibel ansehen dürfen, wenn man einerseits annimmt, dass letzten Endes alle spezifisch metallischen Eigenschaften, also auch λ_m, irgendwie auf das Vorhandensein sogenannter freier Elektronen zurückzuführen seien, eine Auffassung, die in ihrer allgemeinsten Gestalt gerade in neuerer Zeit wieder an Boden gewonnen hat, während man die Isolatorleitfähigkeit mit Debye einer völlig anderen Ursache, nämlich schnellen elastischen Schwingungen des Atom- bzw. Ionengitters zuzuschreiben pflegt.

Die durch Gleichung (1) dargestellte Hypothese hat selbstverständlich nur dann einen praktischen Wert, wenn die Einzelgrössen λ_k und λ_m nicht nur rein formaler Natur sind, sondern wenn man imstande ist, wenigstens eine von ihnen direkt oder indirekt zu bestimmen. Solange wir noch nicht imstande sind, eine der Grössen λ_k und λ_m

[1]) Vgl. z. B. Herzfeld, Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Band II zweite Hälfte, S. 93. Enskog [Physik. Zeitschr. 12, 553 (1911)] versuchte sogar das Problem der metallischen Leitfähigkeit in Analogie zu dem der Wärmeleitfähigkeit einer Gasmischung zu lösen, doch sind wohl einige hierzu erforderliche Voraussetzungen nicht erfüllt.

[2]) Physik. Zeitschr. 8, 273 (1907).

theoretisch mit einiger Sicherheit zu berechnen, kommen hierfür vorläufig nur einige empirisch-experimentelle Verfahren in Frage.

α) Das erste dieser Verfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten von λ_k und λ_m gegenüber Temperaturänderungen. Fasst man zunächst reine Stoffe ins Auge, die ein relativ einfaches Kristallgitter besitzen, so verläuft λ_k umgekehrt proportional T[1]), während λ_m, beurteilt nach dem Befund von gut leitenden Metallen (Kupfer, Silber), wo λ_k gegenüber λ_m sicher klein ist, von der Temperatur praktisch unabhängig anzunehmen ist.

Dies führt zu dem zuerst von W. Meissner vorgeschlagenen einfachen Ansatz:

$$\lambda = \frac{A}{T} + \lambda_m. \tag{2}$$

Zur Orientierung leistet derselbe anscheinend gute Dienste, doch dürfen bei seiner Anwendung folgende Punkte nicht übersehen werden: 1. Gilt der Ausdruck nicht für kristallinisches Material, sondern nur für Kristalle; speziell bei regulär kristallisierenden Stoffen ist allerdings der Unterschied zwischen dem Wärmeleitvermögen eines Kristalles und dem eines kristallinischen Aggregates, wenigstens bei höheren Temperaturen unbeträchtlich (vgl. S. 215 oben). 2. Bei sehr tiefen (Wasserstoff-) Temperaturen steigt die Wärmeleitfähigkeit stärker als umgekehrt proportional T an. 3. Das bisherige Beobachtungsmaterial schliesst keineswegs die durch theoretische Überlegungen nahegelegte Möglichkeit aus, dass sich auch λ_m, namentlich bei tiefen Temperaturen ändert und zwar wahrscheinlich abnimmt[2]). Immerhin dürfen wohl die von Gleichung (2) gelieferten Werte einiges Vertrauen beanspruchen, wenn das Wärmeleitvermögen bei mehr als zwei Temperaturpunkten gemessen ist und sein Verlauf durch (2) richtig wiedergegeben wird. Dies scheint beispielsweise, wie nachfolgende Tabelle zeigt, beim Blei der Fall zu sein; hier findet man:

Wärmeleitfähigkeit von Blei: (Watt · cm^{-1} · Grad^{-1}).

T	$\lambda = \frac{6.6}{T} + 0.324$	λ beob.	Beobachter
103	0·390	0·390	Lees
173	0·363	0·365	Lees
273	0·349	0·352	Lees
288	0·347	0·3465	Lees, Jaeger und Diesselhorst
373	0·342	0·341	Jaeger und Diesselhorst

[1]) Eucken, Ann. d. Physik **34**, 185 (1911).

[2]) Vgl. A. Eucken und O. Neumann, loc. cit. S. 445.

Bei tieferen Temperaturen versagt indessen Formel (2) beim Blei, ebenso wie bei den meisten übrigen Metallen. Es ist aber bemerkenswert, dass durch Verwendung des λ_m-Wertes 0·324 die Wiedemann-Franzsche Zahl bei 273° von $6{\cdot}91 \cdot 10^{-6}$, den von Lees angegebenen Wert, auf $6{\cdot}34 \cdot 10^{-6}$ erniedrigt wird und damit gut in die Reihe derjenigen Metalle hineinpasst, bei denen das Wiedemann-Franzsche Gesetz von vornherein am besten erfüllt ist[1]). Zu ähnlichen Ergebnissen wie beim Blei gelangt man beim Zinn und Cadmium, wenn man sich auf ein Temperaturgebiet von etwa — 100° bis + 100° C beschränkt.

Völlig anders als reine Stoffe verhalten sich Mischkristalle; die Temperaturveränderlichkeit des Wärmeleitvermögens sinkt hier, selbst bei den einfachsten Kristallgittern, z. B. dem Mischkristall $KCl-KBr$, auf einen sehr kleinen Wert herab, so dass man λ_k durchweg als praktisch temperaturunabhängig ansehen kann[2]). Dagegen kommt man bei metallischen Mischkristallen nicht mit der Annahme einer Temperaturkonstanz von λ_m durch, da hier die Gesamtleitfähigkeit λ mit der Temperatur nicht unbeträchtlich zuzunehmen pflegt. Am einfachsten, wenn auch sicher nur angenähert, wird man hier $\lambda_m \sim T$ zu setzen haben, also

$$\lambda = \lambda_k + aT. \tag{3}$$

β) Das zweite Verfahren zur gegenseitigen Trennung von λ_k und λ_m beruht auf dem Umstande, dass λ_k gegen Unterbrechungen der einheitlichen Kristallstruktur empfindlich ist, dass also ein kristallinisches Aggregat einen kleineren Wert für λ_k zeigt als ein einheitlicher Kristall der gleichen Substanz. Dieses Verfahren hat seit der Veröffentlichung der ersten Untersuchung insofern eine erheblich festere Grundlage erhalten, als Gleichung (1) der ersten Abhandlung, die im folgenden in der Gestalt

$$\lambda_k = \frac{\lambda_{k_0}}{nB'+1} = \frac{1}{n w_B + \frac{1}{\lambda_{k_0}}} \tag{4}$$

benutzt werden soll (λ_{k_0} = Leitfähigkeit des homogenen Kristalls, $B' = \frac{1}{B}$, n = Zahl der Unterbrechungsstellen bzw. Kristallgrenzen pro

[1]) Na: $6{\cdot}10 \cdot 10^{-6}$, K: $6{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$, Li: $6{\cdot}04 \cdot 10^{-6}$, Ag: $6{\cdot}37 \cdot 10^{-6}$, Cu: $6{\cdot}10 \cdot 10^{-6}$, Au: $6{\cdot}42 : 10^{-6}$, Zn: $6{\cdot}32 \cdot 10^{-6}$ (Watt · Grad^{-1} · Ohm^{-1}).

[2]) Dieser Aussage liegt ein ziemlich reichhaltiges Beobachtungsmaterial zugrunde, das kürzlich von Herrn Dipl. ing. G. Kuhn gewonnen wurde und in einigen Monaten ausführlich veröffentlicht werden wird.

Zentimeter, w_B = thermischer Widerstand an einer Unterbrechungsstelle), inzwischen durch Versuche an einigen geeigneten Nichtmetallen, insbesondere an Kalkspat (Marmor) gut bestätigt werden konnte[1]. In Übereinstimmung mit dem, was die Debyesche Theorie der Wärmeleitfähigkeit erwarten lässt, scheint die Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit durch Vermehrung der Zahl der Unterbrechungsstellen n bei nichtregulären Stoffen erheblich stärker zu sein als bei regulären, d. h. die Grösse B' besitzt in ersterem Falle grössere Werte als in letzterem[2].

Da für einen derartigen Einfluss der Korngrösse auf die metallische Leitfähigkeit keinerlei Anzeichen vorhanden sind, liegt es nahe, diese Erscheinung zur Ausschaltung von λ_k zu verwenden, d. h. auf Grund von Gleichung (1) und (4) für die Gesamtleitfähigkeit eines Metalles einfach zu setzen:

$$\lambda = \frac{\lambda_{k_0}}{nB' + 1} + \lambda_m, \tag{5}$$

doch stösst man hierbei zunächst auf folgendes Bedenken: Man kann offenbar, die prinzipielle Additivität von λ_k und λ_m vorausgesetzt, die Wirkung beider Leitfähigkeiten vergleichen mit zwei parallelgeschalteten elektrischen Widerständen. Solange keiner dieser Widerstände eine Unterbrechung erleidet, ist es gleichgültig, ob zwischen ihnen ein Nebenschluss besteht oder nicht. Sobald aber einer der Widerstände unterbrochen wird, und gleichzeitig zwischen ihnen ein „Nebenschluss" existiert, wird die Unterbrechung offenbar ganz oder teilweise durch den anderen Widerstand überbrückt, d. h. die Unterbrechung macht sich, selbst wenn sie vorhanden und auf λ_k wirksam ist, gegenüber der Gesamtleitfähigkeit λ nur in vermindertem Masse geltend; die durchströmende Wärmeenergie wird nämlich dann über die Unterbrechungsstellen durch die Träger der metallischen Leitfähigkeit hinweggebracht und verteilt sich nach Überwindung derselben mehr oder weniger rasch wieder auf beide Arten der Leitfähigkeit. Man übersieht auch ohne eine besondere Berechnung unmittelbar, dass die Länge der Strecke, auf der sich das an der Unterbrechungsstelle (Kristallgrenze) gestörte Temperaturgleichgewicht zwischen λ_k und λ_m wiederherstellt[3], in einem engen Zusammenhang mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen stehen wird; grössenordnungsmässig werden beide Grössen etwa einander gleichzusetzen sein. Ist also die mittlere freie Weglänge

---

[1] A. Eucken, Zeitschr. f. techn. Physik **6**, 689 (1925).

[2] Vgl. hierzu auch Feussner, Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 320 (1924).

[3] λ_k erleidet an der Unterbrechungsstelle einen Temperatursprung, λ_m dagegen nicht.

der Elektronen relativ klein, so wird das Gleichgewicht schon sehr bald hinter der Unterbrechungsstelle wieder hergestellt sein, d. h. eine Wirkung der Unterbrechungsstellen auf das Gesamtwärmeleitvermögen eines kristallinischen Aggregats kann sich nur dann bemerkbar machen, wenn die Zahl der Unterbrechungsstellen pro Zentimeter ausserordentlich gross ist. In erster Annäherung wird man annehmen dürfen, dass die Wirkung der Unterbrechungsstellen erst dann merklich zu werden beginnt, wenn der mittlere Durchmesser der einzelnen Kristallite auf die Grössenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen herabgemindert ist.

Das Verhalten des Wärmeleitvermögens der Metalle gegenüber Unterbrechungen der einheitlichen Kristallstruktur eröffnet hiernach einen neuen Weg zur Abschätzung der mittleren freien Weglänge der Elektronen in Metallen. Zwar reichen gegenwärtig weder die Theorie noch die Versuche aus, um ein einigermassen definitives Ergebnis aussprechen zu können, immerhin lassen sich schon aus der Tatsache, dass in einigen Fällen (beim *Sb*, *Bi* und *Fe*) im Sinne der Gleichung (5) ein Korngrösseneffekt nachgewiesen werden konnte, in anderen, insbesondere bei den Legierungen, dagegen nicht, einige Schlüsse über die Grösse der mittleren freien Weglänge der Metallelektronen ziehen (vgl. S. 223), die jedenfalls die Weiterverfolgung dieses Weges als aussichtsvoll erscheinen lassen.

b) Messungen.

Die Messungen der Wärmeleitfähigkeit erfolgten nach einer Methode, deren Prinzip zuerst von Lees angegeben war, und die im Laufe verschiedener früherer Untersuchungen in eine relativ bequeme und genügend exakt arbeitende Form gebracht war. Das Wesentliche besteht darin, dass der Versuchsstab nebst elektrischer Heizvorrichtung in ein Metallgefäss eingelötet wird, und dass durch Füllung desselben mit Gasen verschiedener Wärmeleitfähigkeit die Wärmeverluste leicht eliminiert werden können. Zwei Zuführungsdrähte der zur Temperaturmessung dienenden Thermoelemente können zur Messung des Potentialabfalles innerhalb des Stabes (beim Durchgang einer bekannten Stromstärke) verwandt werden, wodurch es möglich ist, die Elektrizitätsleitung innerhalb desselben Teils des Versuchsstabes zu bestimmen, wie die Wärmeleitfähigkeit. Fehler der Absolutwerte von λ und $\varkappa$, die von einer Ungenauigkeit der Dimensionen (Abstand der Thermoelementdrähte usw.) herrühren, heben sich daher bei Bildung des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ heraus.

Bei der Beschaffung des Versuchsmaterials kam es in erster Linie darauf an, Proben ein und desselben Stoffes von möglichst verschiedener Korngrösse herzustellen[1]). Gerade bei den Legierungen bereitete es einige Schwierigkeiten, wirklich einwandfreies Versuchsmaterial herzustellen, da die bei den reinen Metallen zu diesem Zwecke angewandte Methode des Erstarrenlassens aus dem Schmelzfluss (unter Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit) hier zu einer Inhomogenität der Kristallite führte, von der eine merkliche Fälschung der Ergebnisse zu erwarten war. Wie sich nachträglich herausstellte, ist allerdings der hierdurch bedingte Fehler offenbar geringfügiger als von vornherein zu vermuten war, so dass die mit derartigen Proben angestellten Versuche, wenn auch im beschränkten Umfange, beim Gesamtergebnis Berücksichtigung finden können. Gleichmässigeres Material verschiedener Korngrösse als die Methode der Erstarrung musste die Methode der Rekristallisation liefern. Allerdings wurden auf diese Weise diejenigen (im übrigen für die Untersuchung geeigneten) Legierungen ausgeschlossen, die infolge ihrer Sprödigkeit keine stärkere mechanische Bearbeitung zuliessen. Die Methode erwies sich als gut anwendbar beim Konstantan (60 % *Cu*, 40 % *Ni*), das auch sonst infolge seiner relativ grossen Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz als Versuchssubstanz geeignet erschien.

Die Ergebnisse der bei der Temperatur der flüssigen Luft (80°) und bei (273°) angestellten Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1. Reine Metalle.

Material	$n = 1 : \sqrt{\text{Korngrösse}}$ (cm^{-1})	$\varkappa_{80} \cdot 10^{-4}$	λ_{80}	$\varkappa_{273} \cdot 10^{-4}$	λ_{273}	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{80} \cdot 10^6$	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{273} \cdot 10^6$
Elektrolyt Eisen I	10	121	1·839	10·4	0·943$_5$	1·52	9·07
„ „ II	170	121	1·828	9·7	0·899	1·51	9·27
„ „ III	634	61·2	1·173	9·4	0·823	1·92	8·75
„ Nickel	—	90·2	1·114	13·05	0·839	1.235	6·42
„ Thallium	—	27·8	0·635	6·73	0·505$_5$	2·28	7·46

Das Elektrolyteisen I war eine rekristallisierte Probe von sehr grobem Gefüge, die uns ebenso wie das feinkörnige Eisen II von

[1]) Einzelheiten betr. Herstellung der Proben sind in der Dr. Ing. Dissertation von K. Dittrich (Breslau 1926) beschrieben. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Sauerwald für die Unterstützung, die er uns bei diesem Teile der Arbeit zuteil werden liess, unseren Dank aussprechen.

Prof. Sauerwald zur Verfügung gestellt war, während Eisen III von der Firma Heraeus bezogen war. Zur Beurteilung des Reinheitsgrades ist bekanntlich bei geringen Verunreinigungen das Verhältnis $\frac{\varkappa_{80}}{\varkappa_{273}}$ besser geeignet, als eine chemische Analyse; je grösser dasselbe ist, desto höher ist der Reinheitsgrad. Bei den Proben I und II stimmt dasselbe (0·086 und 0·080) recht gut mit den von Holborn für reinstes Eisen angegebenen Werten (0·0878 und 0·0855) überein, während das Heraeussche Eisen III demgegenüber merklich verunreinigt sein muss. Beim reinsten Nickel wurde von Holborn $\varkappa = 0{\cdot}101$ gefunden, so dass unser (geichfalls von Heraeus bezogenes) Material demgegenüber einen etwas geringeren Reinheitsgrad besessen hat. Das Thallium war als reinstes Material von Kahlbaum bezogen worden; ältere Messungen, die eine Beurteilung der Reinheit unserer Proben erlaubten, sind uns nicht bekannt.

Die für λ an Eisen bei 273° erhaltenen Werte liegen erheblich höher als sämtliche bisherigen Ergebnisse; allerdings beziehen sich letztere fast durchweg auf relativ stark verunreinigtes Material, nur bei Sedström[1]) findet sich eine Angabe für Heraeussches Elektrolyteisen ($\lambda = 0{\cdot}76$), die befriedigend mit dem für unsere Probe III gefundenen Wert übereinstimmt. Auch der für Nickel erhaltene λ-Wert ist erheblich grösser, als die bisherigen, allerdings gleichfalls bei unreinem (höchstens 99%igem) Material, veröffentlichten Absolutmessungen es erwarten lassen; dagegen findet sich bei Bridgman[2]) eine kurze Angabe, dass das von ihm im übrigen nur zu Relativmessungen (Druckabhängigkeit) verwandte reine Nickel eine um 37% höhere Wärmeleitfähigkeit besessen habe als Handelsnickel. Für letzteres wird nun von Holborn und Diesselhorst der Wert $\lambda = 0{\cdot}593$ (bei 288°) angegeben, so dass man für reines Nickel in guter Übereinstimmung mit unserem Befund $\lambda = 0{\cdot}82$ erhalten würde.

Zu den ersten Versuchsreihen an Legierungen wurde Kupfermangan (70% *Cu*, 30% *Mn*) verwandt, bei der auf Grund des Erstarrungsdiagramms keine oder nur eine geringfügige Schichtkristallbildung zu erwarten war. Da es uns nicht gelang, reines (mehr als 99·5%iges) Mangan[3]) zu beschaffen, erschien es zwecklos, selbst die Proben zu

---

[1]) Diss. Stockholm 1924.

[2]) Proc. Amer. Acad. **57**, 113 (1922).

[3]) Allerdings wurde zeitweise elektrolytisch hergestelltes Mangan von grosser Reinheit von der Firma Griesheim-Elektron angeboten, doch war diese nicht mehr imstande uns dasselbe zu liefern.

Tabelle 2. Legierungen.

Material	n	$\varkappa_{80} \cdot 10^{-4}$	λ_{80}	$\varkappa_{273} \cdot 10^{-4}$	λ_{273}	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{80} \cdot 10^6$	$\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{273} \cdot 10^6$
CuMn I	48	0·784	0·0605	0·743	0·09045	7·72	12·18
CuMn II	112	1·09	0·0856	1·054	0·1256	7·85	11·91
CuMn III	etwa 200	0·902	0·066	0·863	0·1204	7·31	13·95
CuMn IV	etwa 500	1·034	0·0849	0·951	0·1357	8·21	14·28
PbTl I	grobkörnig	4·2	0·1271	2·817	0·219	3·028	7·78
PbTl II	feinkörnig	3·93	0·143	2·672	0·232	3·64	8·69
CuNi I	deformiert	2·16	0·195	2·14	0·240	9·03	11·21
CuNi II	51	2·10	0·203	2·03	0·239	9·68	11·77
CuNi III	68	2·11	0·199	2·08	0·230	9·44	11·04
CuNi IV	475	2·10	0·213	2·07	0·253	10·15	12·22
CuNi V	628	1·98	0·205	1·956	0·253	10·36	12·93
CuNi VI	stark deformiert	2·01	0·157	1·996	0·232	7·81	11·61

erschmelzen; wir begnügten uns daher mit einer technischen Legierung, wie sie uns von der Isabellenhütte (Hessen-Nassau) geliefert wurde. Die Stäbe III und IV sind unmittelbar aus zwei von der Hütte erhaltenen (regulinischen) Stücken verschiedener Lieferung hergestellt; eine exakte Bestimmung der Korngrösse war bei diesem nicht möglich, da die (durch Chromsäureätzung gewonnenen) Schliffbilder die Korngrenzen nicht genügend scharf hervortreten liessen. Immerhin kann man mit einiger Sicherheit sagen, dass die Korngrössen hier relativ gering waren. Stab I und II sind von uns durch Umschmelzen (unter Salzabschluss) im elektrischen Ofen unter verschieden raschem Erstarrenlassen hergestellt; die Schliffbilder lassen hier die Korngrenzen gut hervortreten. Was die erhaltenen Ergebnisse anlangt, so fallen besonders die grossen Schwankungen der $\varkappa$-Werte zwischen den einzelnen Proben auf. Dieselben mögen zum Teil durch Lunkerbildung verursacht sein, die sich bei diesen Herstellungsverfahren nicht vermeiden lassen; indessen würde sich, soweit dies der Fall ist, der hierdurch bedingte Fehler bei der Bildung des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ herausheben. Es ist aber auch denkbar, dass die namentlich bei Probe I sehr erhebliche Herabsetzung der Absolutwerte von $\varkappa$ und λ durch Verunreinigungen bedingt ist, die sich, wie auf den Schliffbildern deutlich erkennbar, an den Korngrenzen ausgeschieden haben.

Die Versuche wurden (unter vorläufigem Beibehalt der Herstellungsmethode) mit einer Legierung *Pb—Tl* (34 % *Pb*, 66 % *Tl*)

fortgesetzt, da hier die Komponenten in verhältnismässig reinem Zustande zu beschaffen und daher die störende Ausscheidung von Verunreinigungen an den Korngrenzen weniger zu befürchten waren. Probe I ist durch langsames, Probe II durch rasches Abkühlen hergestellt, so dass erstere grobkörniger sein wird als letztere[1]). Die $\varkappa$-Werte der beiden Proben zeigen hier eine geringere Differenz gegeneinander, als bei den verschiedenen Proben der $Cu-Mn$-Legierung.

Die $Cu-Ni$-Legierung (Konstantan) war von der Firma Heraeus aus reinem Elektrolytkupfer und -Nickel erschmolzen und zu achtkantigen Stäben von 2 cm Stärke gewalzt worden. Das Schliffbild liess die Walzrichtung und das Vorhandensein von Unhomogenitäten der Zusammensetzung noch deutlich erkennen. Trotzdem wurde mit dem gelieferten, unveränderten Material eine Messreihe angestellt (Probe I).

Das Material wurde nunmehr durch mehrtägiges Glühen im elektrischen Ofen (unter Luftabschluss) homogenisiert, wobei es gleichzeitig rekristallisierte und sich ein relativ grobkörniges Aggregat bildete (Probe II und III). Die zur Rekristallisation erforderliche Deformation wurde durch Stauchen bewirkt; und zwar wurde der Versuchsstab nacheinander von vier Seiten jedesmal auf etwa $^1/_4$ seiner ursprünglichen Höhe zusammengedrückt. Trotzdem zeigte er zum Schluss keinerlei erkennbare Risse oder Sprünge. Die Daten für die Wärmeleitfähigkeit und das elektrische Leitvermögen dieses Materials sind in der letzten Zeile der Tabelle 2 wiedergegeben. Die durch $1^1/_2$ stündiges Glühen bei 650° C bewirkte Rekristallisation führte nunmehr zu einem recht feinkörnigen Material; es wurden zwei verschiedene Proben (IV und V) hergestellt und gemessen. Auch jetzt sind, selbst wenn man nur das homogenisierte Material ins Auge fasst, also Probe I ausschliesst, die Schwankungen der $\varkappa$-Werte zwischen den einzelnen Proben noch nicht verschwunden. Wiederum wird man einen Teil derselben der Ungenauigkeit der Abstandsmessung der Lötstellen des Thermoelementes zuzuschreiben haben, doch ist auch jetzt noch ihr Gesamtbetrag (maximal etwa 6 %) grösser, um ihn allein durch diese Fehlerquelle erklären zu können.

Von älteren Autoren haben nur **Jaeger** und **Diesselhorst** die Wärmeleitfähigkeit des Konstantans bestimmt; sie geben $\lambda_{291} = 0{\cdot}227$, $\lambda_{373} = 0{\cdot}269$ an; man extrapoliert hieraus $\lambda_{273} = 0{\cdot}218$ einen Wert, der nahezu um 10 % niedriger ist, als der Durchschnitt unserer Werte.

[1]) Die Anfertigung von brauchbaren Schliffbildern gelang nicht wegen der grossen Weichheit des Materials.

Es ist wohl anzunehmen, dass dieser Unterschied von einem geringeren Reinheitsgrad des von Jaeger und Diesselhorst verwandten Materials herrührte.

c) Besprechung der Versuchsergebnisse.

α) Reine Metalle.

Die beim Eisen für das Wiedemann-Franzsche Verhältnis bei 273° sich ergebenden Zahlen sind ohne jede Korrektion abnorm hoch, doch nehmen die beobachteten λ-Werte bei Vergrösserung von n merklich ab, so dass eine Anwendung der Formel (5) möglich erscheint. Da die Probe III aus einem anderen (etwas weniger reinem) Material bestand, als die beiden übrigen, ist die Kombination der drei Messungen allerdings nicht völlig einwandfrei; das zu erhaltende Ergebnis bedarf jedenfalls einer Nachprüfung. Man erhält für die drei in Gleichung (5) auftretenden Konstanten die Werte: $\lambda_{k_0} = 0{\cdot}296$, $B' = 1{\cdot}14 \cdot 10^{-3}$, $\lambda_m = 0{\cdot}653$. Für die Wiedemann-Franzsche Zahl ergaben sich unter Verwendung von $\lambda_m = 0{\cdot}653$ Werte, die je nach Wahl des $\varkappa$-Wertes bei etwa $6{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ liegen, also jedenfalls der für die S. 214 aufgezählten Metalle gültigen Durchschnittszahl von etwa $6{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ relativ nahe kommt. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man durch eine Anwendung der Formel (2) auf die Messung I; man erhält: $\lambda_m = 0{\cdot}572$, $\frac{\lambda_m}{\varkappa} = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$. Dagegen führt eine Anwendung der Formel (5) auf die drei Messungen bei 80° zu einem widerspruchsvollen Ergebnis; dasselbe rührt wahrscheinlich daher, dass der Einfluss der oben erwähnten Verunreinigungen bei tiefen Temperaturen stärker ist als bei hohen, und dass also eine Kombination der drei Proben hier nicht mehr statthaft ist[1]). Beim Nickel und Thallium kommt vorläufig nur eine Anwendung der Formel (2) in Frage. Man erhält bei 273° abs. für Nickel: $\lambda_k = 0{\cdot}073$, $\lambda_m = 0{\cdot}766$; $\frac{\lambda_m}{\varkappa} = 5{\cdot}85 \cdot 10^{-6}$, für Thallium: $\lambda_k = 0{\cdot}055$, $\lambda_m = 0{\cdot}450$; $\frac{\lambda_m}{\varkappa} = 6{\cdot}69 \cdot 10^{-6}$.

Insgesamt gewinnt es somit den Anschein, als ob bei den drei untersuchten reinen Metallen eine Trennung von λ_k und λ_m wohl möglich sei, und als ob man unter Verwendung von λ_m zu annähernd der richtigen Wiedemann-Franzschen Zahl gelangte. Bemerkenswert

[1]) Kürzlich von Herrn G. Kuhn angestellte (bisher unveröffentlichte) Messungen an Nichtmetallen lehren, dass der Einfluss von Verunreinigungen auf das Wärmeleitvermögen einfacher Kristalle namentlich bei tiefen Temperaturen erheblich grösser ist, als man bisher annahm.

erscheint an dem gewonnenen Ergebnis fernerhin, dass bei Eiseneinkristallen oder sehr grobkristallischem Eisen die Isolatorleitfähigkeit abnorm hoch, etwa halb so gross wie die rein metallische Leitfähigkeit ist; sie ist etwa von der gleichen Grössenordnung, aber immer noch etwa drei- bis viermal grösser als die der bisher gemessenen bestleitenden Salze (z. B. CaF_2); während sie beim Nickel und Thallium (ähnlich wie beim Antimon und Wismut) etwa ebenso gross wie bei letzteren ist.

β) Legierungen.

Wie Tabelle 2 zeigt, liegen keine Anzeichen für eine merkliche Abnahme des Wärmeleitvermögens mit zunehmendem n (Verkleinerung der Korngrösse) vor, trotzdem es gelungen ist, die Korngrösse innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu variieren. Beim $Pb—Tl$ sowie beim Konstantan deuten die Messungen sogar eine, zwar geringfügige, aber wohl noch ausserhalb der Versuchsfehler liegende Zunahme des Wärmeleitvermögens mit wachsendem n an; es ist uns indessen bisher nicht gelungen für diesen Effekt, der möglicherweise den erwarteten Korngrösseneffekt sogar überkompensiert, eine plausible Deutung zu finden. Da das untersuchte Material, wenigstens beim Konstantan, wohl als einwandfrei zu bezeichnen ist, und kaum zu erwarten ist, dass es gelingen wird, noch erheblich feinkörnigere Gefüge herzustellen, darf das Ergebnis, dass es praktisch unmöglich ist, das Wärmeleitvermögen, bzw. die Wiedemann-Franzsche Zahl des Konstantans durch Vergrösserung von n herabzudrücken, wohl als definitiv bezeichnet werden. Indessen wäre es verfehlt, daraufhin die Hypothese von der Additivität von λ_k und λ_m, sowie das Wiedemann-Franzsche Gesetz (unter Verwendung von λ_m) für Legierungen preiszugeben. Tatsächlich besagt das Ergebnis vorläufig weiter nichts, als dass eine Abtrennung der Isolatorleitfähigkeit in den vorliegenden Fällen durch Vermehrung der Unterbrechungsstellen nicht unmittelbar gelingt.

Dies kann zunächst seine Ursache in einem sehr kleinen Werte des Temperatursprungkoeffizienten B' oder des (scheinbaren) thermischen Widerstandes[1] $w_B = \frac{B'}{\lambda_{k_0}}$ an einer einzelnen Übergangsstelle haben. Dass derselbe bei regulär kristallisierenden Stoffen erheblich kleiner ist, als bei nichtregulären wurde bereits erwähnt; beispielsweise ergaben sich

[1] Es ist wahrscheinlich, dass w_B sich mit der Temperatur und innerhalb verwandter Stoff-(Kristall-)gruppen weniger ändert als B'.

beim rhomboedrischen Antimon und Wismut für w_B Werte zwischen 0·3 und 0·9; während beim Eisen w_B etwa 0·004 beträgt, also etwa hundertmal kleiner ist. Es genügt beim Konstantan bereits ein viermal kleinerer Wert für w_B als beim Eisen, damit der Korngrösseneffekt auf einen Betrag (2 % bei $n = 500$) herabgedrückt wird, der im Hinblick auf den oben erwähnten Sekundäreffekt noch mit den Messungsergebnissen als verträglich anzusehen ist.

Eine andere, wahrscheinlich zutreffendere Erklärungsmöglichkeit des negativen Befundes bei den Legierungen beruht darin, dass hier die für die Anwendbarkeit in Formel (5) erforderliche Voraussetzung von dem Fehlen einer merklichen thermischen Koppelung zwischen λ_k und λ_m nicht mehr zulässig ist, dass also nach den Überlegungen auf S. 215 die mittlere freie Weglänge der Elektronen innerhalb der Legierungen erheblich kleiner sein muss als in reinen Metallen. Nimmt man an, dass die mittlere freie Weglänge demjenigen Korndurchmesser etwa gleichzusetzen ist, bei dem in dem kristallinischen Aggregat λ_k auf etwa die Hälfte ihres normalen Betrages herabgesetzt ist, so findet man, dass sie bei Antimon und Wismut von der Grössenordnung 0·03 cm (273°) und 0·1 cm (90°), bei Eisen von der Grössenordnung 0·002 cm (273°), dagegen bei den untersuchten Legierungen kleiner als 0·0002 cm sein muss.

Diese Zahlen sind zwar durchaus provisorischer Natur, doch stehen sie, soweit wir sehen, mit unseren sonstigen Erfahrungen offenbar nicht im Widerspruch. Z. B. ist man, namentlich auf Grund des Verhaltens der spezifischen Wärme der Metalle, in neuerer Zeit zu der Auffassung gelangt, dass die Zahl der freien Elektronen auch in reinen Metallen relativ gering sein muss, dass also (zur Erklärung der dort beobachteten, meistens sehr guten elektrischen Leitfähigkeit) der mittleren freien Weglänge ein Wert zugeschrieben werden muss, der jedenfalls die Grösse der Atomabstände im Metall weit übertrifft. Ferner darf der (im Vergleich zu den reinen Metallen) relativ kleine Wert der mittleren freien Weglänge bei Legierungen im Hinblick auf deren geringe elektrische Leitfähigkeit als durchaus plausibel bezeichnet werden. (Die Annahme, die Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Legierungsbildung sei vorwiegend durch eine Herabminderung der Zahl der freien Elektronen zu erklären, ist erheblich weniger wahrscheinlich.)

Während somit der an den bisher untersuchten Legierungen erhaltene Befund zunächst mit den an den reinen Metallen erzielten Ergebnissen in Widerspruch zu stehen schien, gelangt man auf Grund einer näheren Überlegung zu dem Eindruck, dass letzteres nicht der

Fall ist, dass vielmehr im Gegenteil die Schwierigkeit, einen Korngrösseneffekt bei der Wärmeleitung nachzuweisen, speziell bei regulären, schlechtleitenden Legierungen offenbar eng mit den übrigen charakteristischen Eigenschaften derselben, speziell mit der geringen freien Weglänge ihrer Elektronen zusammenhängt.

Es erübrigt sich noch, zu prüfen, zu welchen Ergebnissen eine Anwendung der Formel (3) auf die untersuchten Legierungen führt.

Man erhält bei 273° für Kupfermangan:

$$\lambda_k = 0{\cdot}069,\quad \lambda_m = 0{\cdot}059\left(\frac{\lambda_m}{\varkappa} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-6}\right),$$

für Blei-Thallium:

$$\lambda_k = 0{\cdot}0975,\quad \lambda_m = 0{\cdot}128\left(\frac{\lambda_m}{\varkappa} = 4{\cdot}7 \cdot 10^{-6}\right);$$

beim Konstantan muss man bei tiefen Temperaturen anscheinend noch eine kleine Zunahme von λ_k annehmen, wenn man an dem Ansatz (3) festhält, doch scheint sich derselbe auch hier wenigstens bei höheren Temperaturen zu bewähren; mittels der Jaeger-Diesselhorstschen bei 291° und 373° für λ angegebenen Werte erhält man (bei 291°): $\lambda_k = 0{\cdot}077$, $\lambda_m = 0{\cdot}149$ $\left(\frac{\lambda_m}{\varkappa} = 6{\cdot}85 \cdot 10^{-6} \text{ bei } 273°\right)$. Wenn auch die so berechneten Zahlen keinen Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben können, so ist es doch immerhin bemerkenswert, dass einerseits durch sie wiederum eine merkliche Annäherung an die Wiedemann-Franzsche Normalzahl erreicht wird, andererseits dass die λ_k-Werte wieder von der gleichen Grössenordnung sind wie bei reinen Metallen und bei gutleitenden Salzen.

d) Einfluss einer Verformung auf das Wärmeleitvermögen.

Über den Einfluss einer Verformung auf das Wärmeleitvermögen liegen zur Zeit nur wenige Daten vor; die bisher gefundenen Effekte waren durchweg sehr geringfügig. Um so bemerkenswerter ist daher die Beobachtung, dass bei dem von uns verwandten Konstantan durch die Stauchung ein Rückgang des Wärmeleitvermögens bei der Temperatur der flüssigen Luft von mehr als 20% eintritt (Probe VI), der dann bei der Rekristallisation wieder vollständig verschwindet (Probe V). Auch bei 273° ist noch ein ähnlicher, wenn auch sehr viel geringerer Rückgang erkennbar.

Da das Elektrizitätsleitvermögen bei unserer Probe durch die Stauchung erheblich weniger (nur um einige Prozente) herabgesetzt wurde, liegt es nahe, den beobachteten Effekt einer Wirkung speziell

auf die Isolatorleitfähigkeit zuzuschreiben; dies stimmt insofern mit den obigen Ergebnissen überein, als nach diesen die Isolatorleitfähigkeit beim Konstantan bei 80° nahezu 80% der gesamten Leitfähigkeit beträgt, so dass für die metallische Leitfähigkeit (im unbearbeiteten Zustande) nur 20% übrig bleiben, also ebenso viel, wie die Herabsetzung des gesamten Leitvermögens durch die Bearbeitung ausmacht. Da nun das bisherige Beobachtungsmaterial über die Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren (in Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie) eine recht grosse Empfindlichkeit derselben gegenüber Störungen oder Unregelmässigkeiten des Raumgitters erkennen lässt (einfache Kristalle leiten besser als Mischkristalle, Mischkristalle erheblich besser als amorphe Körper), scheint obiger Befund zugunsten der Auffassung zu sprechen, dass durch eine Verformung eines Metalles dessen Raumgitter nicht mehr völlig exakt bleibt, sondern dass es hierdurch, wenn auch in geringem Umfange dem amorphen Zustande näher gebracht wird (sogenannte Knüllungstheorie). In diesem Sinne scheinen uns auch die Beobachtungen über die Herabsetzung des elektrischen Leitvermögens eine Deutung zu verlangen, die bei sehr starken Deformationen eintreten[1]: Hier wird, eben infolge einer zunehmenden Unordnung im Raumgitter, die mittlere freie Weglänge der Elektronen herabgesetzt. Es erscheint durchaus plausibel, dass diese Herabsetzung der mittleren freien Weglänge weniger durch direkte sterische Hindernisse verursacht ist, sondern dadurch, dass, wie es Geiss und van Liempt[1] annehmen, beim bearbeiteten Metall durch die Störungen im Raumgitter die Symmetrie der Valenzelektronenbahnen beeinträchtigt und hierdurch der Energieaustausch zwischen freien Elektronen und Atomen begünstigt wird. Nicht verständlich ist es uns dagegen, was die genannten Autoren veranlasst, hierin ein Argument gegen die sogenannte Knüllungstheorie zu erblicken, im Gegenteil scheinen uns die beobachteten Effekte mit dieser aufs beste im Einklang zu stehen, wenigstens solange man irgendwie an der Vorstellung des Vorhandenseins einer freien Weglänge der Elektronen festhält, mag man dieselbe auch erheblich anders definieren, als es die klassische Theorie Drudes tut[2].

---

[1] Vgl. insbesondere Geiss und van Liempt, Zeitschr. f. Metallkunde **18**, 216 (1926).

[2] Sollte sich allerdings die von E. Schrödinger auf Grund der neuen Quantenmechanik entwickelte Vorstellung (Ann. d. Physik **79** und **80**) bewähren, nach der das einzelne Elektron innerhalb des Atomverbandes nicht nur seine punktförmige Gestalt verliert, sondern unter Umständen sogar auf verschiedene Quantenbahnen verteilt wird, so müsste wohl der Begriff der freien Weglänge der Elektronen innerhalb von Metallen weitgehend modifiziert werden.

e) Bemerkung zu den neueren Untersuchungen Bridgmans über das Wiedemann-Franzsche Gesetz.

Zu der Auffassung, dass die Wärmeleitfähigkeit der Metalle sich additiv aus einem metallischen und einem nichtmetallischen Anteil zusammensetzt, bekennt sich auch Bridgman, doch glaubt er auf Grund seiner Versuche über die Druckabhängigkeit des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ [1]) der Isolatorleitfähigkeit bereits bei Zimmertemperatur auch bei reinen Metallen erheblich höhere Werte zuschreiben zu müssen, als wir. Er fand nämlich, dass das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ sich mit dem Druck relativ stark ändert (z. B. beim *Ni* um 13 % zwischen 1 und 10000 Atmosphären Druck); nimmt man nun mit Bridgman an, dass $\frac{\lambda_m}{\varkappa}$ druckunabhängig sein müsse, so folgt hieraus in der Tat, dass die gemessene Wärmeleitfähigkeit noch einen erheblichen Anteil, nämlich λ_k, enthalten muss, der vom Druck anders beeinflussbar ist, als λ_m und $\varkappa$. Diese Schlussweise erscheint uns indessen nicht völlig überzeugend; die Tatsache, dass bei tiefen Temperaturen auch bei geringen Drucken die Konstanz des Verhältnisses $\frac{\lambda_m}{\varkappa T}$ (Lorenzsches Gesetz) aufhört, zeigt bereits, dass dasselbe einer Erweiterung bedarf. Im Anschluss an die von Grüneisen für die Temperaturabhängigkeit von $\varkappa$ gefundene Gesetzmässigkeit liegt es offenbar nahe

$$\frac{\lambda_m}{\varkappa T C_p} = \text{const.} \tag{6}$$

zu setzen, ein Ausdruck, der jedenfalls bei gewöhnlichen Drucken ein erheblich grösseres Temperaturintervall umfasst, als das ursprüngliche Lorenzsche Gesetz. Bei verschiedenen Drucken und einer bestimmten Temperatur wäre also auch die Druckabhänigigkeit von C_p zu berücksichtigen. Eine vollständige Auswertung der Druckversuche Bridgmans im Sinne der Gleichung (6) lässt sich vorläufig noch nicht ohne weiteres durchführen, da die (sicherlich irgendwie ins Gewicht fallende) Druckabhängigkeit von λ_k nicht bekannt ist. Immerhin ist es bemerkenswert, dass die Berücksichtigung der Druckabhängigkeit von C_p die Konstanz des Ausdruckes $\frac{\lambda}{\varkappa T C_p}$ bei der Mehrzahl der von Bridgman untersuchten Metalle merklich verbessert[2]).

[1]) Proc. Amer. Acad. **57, 113** (1922).

[2]) Auffallend ist insbesondere, dass zwischen der „charakteristischen Temperatur“ θ

Auch der Befund Bridgmans[1]), dass das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ bei Einkristallen mit der Richtung etwas zu variieren scheint (bei einem grossen Teil der untersuchten Stoffe ist die Änderung offenbar auch durch Versuchsfehler zu erklären), lässt sich im Prinzip vom Standpunkt der Gleichung (6) aus deuten, indem man bei ihrer Anwendung auf Einkristalle die nur für isotrope Körper verwendbare Grösse C_p durch eine von der Richtung abhängige Grösse ersetzt[2]).

Zusammenfassung.

1. Die Wärmeleitfähigkeit einiger reiner Metalle (*Fe*, *Ni*, *Tl*) und einiger Legierungen (*CuMn*, *PbTl*, *CuNi*) wird bei 80° und 273° abs. bestimmt.

2. Bei den Legierungen wird die Korngrösse innerhalb möglichst weiter Grenzen variiert, doch kann im Gegensatz zu dem Befund bei einigen reinen Metallen (*Sb*, *Bi*, *Fe*) keine hiermit verbundene Änderung der Wärmeleitfähigkeit nachgewiesen werden.

3. Die Erklärungsmöglichkeiten dieses Ergebnisses werden diskutiert; es wird wahrscheinlich gemacht, dass bei den Legierungen das Zurücktreten des Einflusses der Korngrösse auf das Wärmeleitvermögen durch die (im Vergleich zu reinen Metallen) kleinen Werte der mittleren freien Weglänge der Elektronen bedingt ist.

4. Ein bei 80° abs. gefundener relativ beträchtlicher Einfluss einer Verformung auf das Wärmeleitvermögen des Konstantans wird einer Änderung der Isolatorleitfähigkeit zugeschrieben.

5. Für die von Bridgman gefundene Veränderlichkeit der Wiedemann-Franzschen Zahl mit dem äusseren Druck und der Richtung (bei Einkristallen) wird eine andere Deutung vorgeschlagen, als von Bridgman selbst.

6. Insgesamt glauben wir das Hauptergebnis der vorangehenden Arbeit aufrecht erhalten zu können, nach der stets eine Abtrennung der Isolatorleitfähigkeit λ_k von dem Gesamtwärmeleitvermögen prinzipiell

---

des Metalls, die den druckabhängigen Parameter in der Debyeschen Formel für C_v bzw. C_p darstellt, und der von Bridgman gefundenen Druckabhängigkeit des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ ein weitgehender Parallelismus zu bestehen scheint (je grösser Θ, desto grösser ist, abgesehen von wenigen Ausnahmen, die Druckabhängigkeit von $\left.\frac{\lambda}{\varkappa}\right)$.

[1]) Proc. Amer. Acad. **61**, 101 (1926).

[2]) Vgl. hierzu insbesondere Grüneisen und Goens, Zeitschr. f. Physik **26**, 250 (1924).

möglich und für den Quotienten $\frac{\lambda_m}{\varkappa T}$ bei hohen Temperaturen eine merkliche Annäherung an einem universellen Wert erreichbar ist[3]).

---

[3]) Offenbar besteht ein weitgehender Parallelismus zwischen dem Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz und dem Dulong-Petitschen Gesetz, das lange Zeit hindurch ein viel umstrittenes Problem darstellte, heute aber als nahezu vollständig geklärt gelten darf: Wirklich mit voller Strenge gültig ist letzteres nur bei sehr hohen Temperaturen für die spezifische Wärme C_v einer idealisierten Substanz, deren Atome streng harmonische Schwingungen ausführen, doch treten bei realen (anharmonisch schwingenden) Substanzen auch in diesem Gebiete positive oder negative Abweichungen auf, die zuweilen nicht ganz unbeträchtlich sind. Stärker als diese Abweichungen fällt der Umstand ins Gewicht, dass die Messung bei festen Körpern die spezifische Wärme C_p zu liefern pflegt, dass also eine Reduktion auf C_v unter allen Umständen nötig ist (ebenso wie beim Wiedemann-Franzschen Gesetz eine Reduktion von λ auf λ_m). Prinzipiell versagt das Dulong-Petitsche Gesetz dagegen bei tiefen Temperaturen, da es hier seine eigentliche theoretische Grundlage, nämlich die Anwendbarkeit der klassisch-mechanischen Gesetze auf atomare Vorgänge, einbüsst. Da das Wiedemann-Franzsche Gesetz auf derselben Grundlage beruht, ist auch bei ihm das Aufhören seiner Gültigkeit im Gebiete tiefer Temperaturen verständlich.

Ionenüberführung in den Bromlösungen von PBr_5.

Von

Wladimir Finkelstein.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 26.)

Aus den jetzigen Theorien der Bildung der heteropolaren Moleküle darf der Schluss gezogen werden, dass ein und dasselbe Atom als positives oder negatives Ion existieren kann, was von der Grösse der Elektronenaffinität der anderen Atome, die mit dem ersten in Bindung kommen, abhängt. Mit anderen Worten: es sollen fast alle chemisch-aktiven Atome amphotere Natur besitzen.

Zu demselben Schlusse auf rein experimentellem Wege sind noch etwa 25 Jahre vorher mehrere Forscher der nichtwässerigen Lösungen gekommen. Schon im Jahre 1903 hat P. Walden[1]) auf die amphotere Natur des fünfwertigen Phosphors hingewiesen, als er die leitenden Lösungen von PBr_5 in SO_2 (flüss.) und in $AsCl_3$ gefunden hatte. Im Jahre 1904 hat W. Plotnikow[2]) die elektrische Leitfähigkeit der Bromlösungen von PBr_5 festgestellt und studiert; es erwies sich dabei, dass diese Leitfähigkeit sehr hoher Ordnung ist. Ich selbst habe die elektrische Leitfähigkeit der Lösung von PBr_5 in $C_6H_5NO_2$ festgestellt[3]). In der letzten Zeit haben Holroyd, Chadwik und Mitchell elektrochemische Untersuchungen über Lösungen von PCl_5 durchgeführt[4]).

Auch einige Verbindungen des dreiwertigen Phosphors kommen als Elektrolyte in Betracht. Kahlenberg und Lincoln[5]) untersuchten die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von PCl_3 in $C_6H_5NO_2$; P. Walden[1]) ebenso die von PBr_3 gelöst in SO_2 (flüss.). Ich selbst[3]) habe die Zersetzungsspannung des PCl_3 gelöst in $C_6H_5NO_2$ gemessen.

P. Walden hat folgendes Dissoziationsschema für PBr_5 vorgeschlagen:

$$PBr_5 \rightarrow [PBr_4]^+ + Br^- \rightarrow [PBr_3]^{++} + 2\,Br^- \rightarrow \ldots . \rightarrow P^{+++++} + 5\,Br^-.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 434 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 220 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 310 (1925).
[4]) Chem. Abstr. **20**, 697 (1926).
[5]) Journ. Phys. Chem. **3**, 29 (1899).

W. Plotnikow hat in dieses Schema die Solvatation eingeführt:

$$PBr_5 \,.\, n\,Br \rightleftarrows [P \,.\, n\,Br]^{+++++} + 5\,Br^-.$$

Ich[1]) hatte gefunden, dass PBr_5 in Bromlösungen merklich polymerisiert ist. Deshalb muss dasselbe Schema so verändert werden:

$$m \,.\, PBr_5 \,.\, n\,Br_2 \rightleftarrows [P \,.\, (m-1)\,PBr_5 \,.\, n\,Br_2]^{+++++} + 5\,Br^-.$$

Die Untersuchungen über die Elektrolyse der Lösungen von PBr_5 in Br, die W. Plotnikow[2]) durchgeführt hatte, gaben folgende Resultate: Das Brom scheidet sich [illegible] dem Faradayschen Gesetz an der Silberanode (nach Bruner) ab; die Silberkathode aber ändert sich dabei nicht; wenn man eine gesättigte Lösung der Elektrolyse unterwirft, so unterbricht sich fast sogleich der anfangs merkliche Strom. Diese Stromunterbrechung erklärt Plotnikow damit, dass an der Kathode der abgeschiedene Phosphor eine schlecht leitende Schicht von PBr_5 bildet, was auch durch die Erwärmung der Flüssigkeit neben der Kathode bestätigt wird.

W. Plotnikow unterstreicht auch, dass eine Polarisation in diesem Falle nicht stattfindet; dasselbe habe auch ich bei den Zersetzungsspannungsmessungen von Bromlösungen gefunden. Eine Untersuchung über die Ionenüberführung in PBr_5-Lösungen in Ergänzung der oben zitierten Arbeiten könnte ein neues Argument für die Bestätigung der amphoteren Natur des P-Atoms wie auch für die Heteropolarität des PBr_5-Moleküls ergeben.

Die Arbeitsweise.

Das Untersuchungsgefäss (Fig. 1) bestand aus einem fünffach gebogenen Rohre (innerer Durchmesser = 11·5 mm). An den Biegungen dieses Rohres waren oben zwei (I und II) und unten drei (k_1, k_2, k_3) dünne Röhren angeschmolzen. Anstatt Glashähne einzufügen, schmolz ich alle Röhren vor dem Versuche zu. Die Elektroden bestanden aus Platinblech (25 × 20 mm). Die Länge der Elektrolytschicht zwischen den Elektroden war etwa gleich 44 cm.

Die Lösung wurde in einer grossen Ampulle (mit ausgezogenem Halse) aus PBr_5 (Kahlbaum) und aus über P_2O_5 destilliertem Brom bereitet. Die Ampulle wurde zugeschmolzen und dann die Lösung sorgfältig gemischt bis zur völligen Auflösung von PBr_5. Das Füllen des Apparates mit der Lösung geschah folgenderweise. Die Röhren

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 10 (1923).

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **49**, 76 (1916) und Ber. d. Kiew. Polyt. Inst. **21** (1916).

k_1, k_2, k_3 schmolz ich nach halbstündigem Trocknen des Gefässes bei 150° C zu; dann goss ich aus der Ampulle durch die Öffnung der Röhre A oder B die Lösung so hinein, dass das Niveau in den Röhren A und B auf der Linie „coo_1d" lag. Die Kapillarröhren I und II wurden dann zugeschmolzen oder mittels Kautschukkappen geschlossen. Ich befestigte dann den Apparat in einem sehr grossen gläsernen Thermostaten mit Rührwerk so, dass das Niveau in den Röhren A

Fig. 1.

und B mit dem des Wassers im Thermostaten zusammenfiel; dieses garantierte uns, dass die Linie coo_1d eine horizontale war.

Die während der Elektrolyse durchgeflossene Elektrizitätsmenge wurde mittels Silbercoulometer gemessen.

Die Scheidung der Lösung nach jedem Versuche wurde folgendermassen durchgeführt. Ohne den Strom zu unterbrechen, nahm ich den Thermostaten schnell weg, öffnete die Kapillaren I und II, trocknete die Oberfläche der Röhren k_1, k_2, k_3 sorgfältig mittels Baumwolle, brach zuerst die Spitze des Rohres k_2 ab und liess die mittlere Flüssig-

keit in eine abgewogene Ampulle abfliessen. Jetzt entnahm ich sofort die Kathoden- und Anodenflüssigkeit in abgewogene Ampullen. Nach dem Wägen aller drei Flüssigkeitsteile löste ich jeden von ihnen in zwei Liter Wasser (in einem Messkolben entsprechender Kapazität). Ich löste auch in einem Messkolben die vor dem Versuche entnommene Probe der Ausgangslösung.

Bei solcher Arbeitsweise flossen die Flüssigkeitsteile „aoa_1“ und „bo_1b_1“ mit der Mittelschicht ab, weshalb die letztere grösser war als die zwei anderen. Um dies zu vermeiden, habe ich im dritten Versuch folgenderweise gearbeitet. Die beiden offenen Kapillaren *I* und *II* waren mittels Gummischlauchs mit einem T-Rohre verbunden, die dritte Ecke des letzten führte zu einem Apparate, mittels dessen Hilfe man einen kleinen positiven Luftdruck erhalten konnte. Ohne den Strom zu unterbrechen, vergrösserte ich allmählich den Luftdruck in diesem Apparate, die Luft tritt durch ein $CaCl_2$-Rohr in die Teile „aoa_1“ und „bo_1b_1“ des Elektrisiergefässes hinein, das Flüssigkeitsniveau in „A“ und „B“ stieg, die ganze Lösung war damit in drei besondere Flüssigkeiten geteilt.

Ich öffnete dann die Stopfen der Röhren „A“ und „B“, um dort den Luftdruck dem äusseren gleich zu machen, schloss sie wieder zu, nahm den Thermostaten weg und liess die drei Flüssigkeiten in gewogene Ampullen, ebenso wie bei den ersten Versuchen, abfliessen.

Die Analyse der in Wasser gelösten Flüssigkeitsteile war mittels zweier Methoden durchgeführt:

Erste Methode. In einer Probe (50 cm³), die durch Erwärmung in einem Wasserbade vom elementaren Brom befreit war, bestimmte ich mittels Titration die gesamte Azidität ($HBr + H_3PO_4$), dann goss ich in die durch Methylorange gefärbte Lösung etwa 1 cm³ konzentrierter HNO_3 zu, nach einer halben Stunde entfärbt sie sich, jetzt bestimmte ich das gebundene Brom nach Volhard (HBr!). Aus der dabei gefundenen H_3PO_4-Menge berechnete sich leicht die Menge von PBr_5.

Zweite Methode. Aus der wässerigen Lösung entnahm ich zwei Proben (je 25 cm³): 1. In der ersten bestimmte ich das freie Brom auf iodometrischem Wege; 2. die zweite goss ich in eine verdünnte Ammoniaklösung; das dort entstandene Hypobromit ging bei Erwärmung in Bromid über, und dann nach Zugabe von HNO_3 bestimmte ich nach Volhard die gesamte Brommenge. Aus diesen zwei Titrationen konnte leicht die bei der Hydrolyse des PBr_5 entstandene HBr-Menge und daraus auch die PBr_5-Menge berechnet werden.

Die beiden Methoden gaben (bei Kontrollversuchen) zusammenfallende Resultate, so z. B. Versuch III; mittlere Flüssigkeit.

Es wurde bestimmt nach der ersten Methode: 16·93 % PBr_5.
„ „ „ „ „ zweiten „ 16·92 % PBr_5.

(In den Versuchen I und II waren die Analysen nach der ersten Methode durchgeführt, im III. nach der zweiten.)

Die Resultate der Versuche sind in nachstehender Tabelle (siehe S. 234) angegeben.

Die Anoden- und Kathodenflüssigkeiten in den Versuchen I und II waren kleiner als die mittlere, und im Versuch III grösser. Damit wurden die Versuchsbedingungen geändert, warum ich keine zusammenfallenden Grössen der Überführungszahlen bekommen konnte. Doch wurde damit alle Möglichkeit einer Wiederholung des Fehlers (bei der Bestätigung der Wanderungsrichtung für das Phosphorion) ausgeschlossen.

Schluss.

Aus den in der Tabelle angeführten Resultaten der Versuche über Ionenüberführung bei der Elektrolyse der Bromlösungen von PBr_5 kann der Schluss gezogen werden, dass der Phosphor zur Kathode wandert.

Es sollen die Überführungszahlen nur auf Grund der Resultate des III. Versuchs berechnet werden, da die Arbeitsweise während des letzteren die richtigste war. Wenn man annimmt, dass im Überführungsprozesse die P^{+++++}-Ionen teilnehmen, so sollten 1000 coul. nach dem Faradayschen Gesetze 0·064 g Phosphor an der Kathode ausscheiden, was 0·893 g PBr_5 entspricht. Deshalb berechnet sich die Überführungszahl (n_k) für das Kation folgendermassen:

nach der Zunahme der Konzentration von PBr_5 an der Kathode . . . . $n_k = \frac{0·568}{0·893} = 0·636$

nach der Abnahme der Konzentration von PBr_5 an der Anode . . . . $n_k = \frac{0·596}{0·893} = 0·667$

Mittlerer Wert: $n_k =$ **0·652**

Nun kann auch für das Br^--Ion aus der Zunahme der Brommenge neben der Anode die Überführungszahl (n_A) berechnet werden. Wie man es erwarten konnte (weil Elektrolyt und Lösungsmittel identische Anionen besitzen) bekommt n_A einen hohen Wert.

Flüssigkeitsteil	Gewicht in Gramm	Konzentration von PBr_5 in Prozent		Gewicht des PBr_5 in Gramm		Resultat der Elektrolyse PBr_5 in Gramm	Durchgeflossene Elektrizitätsmenge coulom.	x[1])
		vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse	vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse			
I. Versuch. (Stromstärke $J = 0{\cdot}12$ Amp.; Zeitdauer des Versuchs = 2 Stunden; $t = 12{\cdot}5^\circ$ C.)								
Kathodenflüssigkeit . . .	48·470	17·27	18·13	8·371	8·788	+ 0·417	875	
Anodenflüssigkeit	47·621	17·27	16·23	8·225	7·728	— 0·497		
Mittlere Flüssigkeit . . .	72·502	17·27	17·37	12·512	12·594	+ 0·082		
Summe	168·593	—	—	—	29·110	—	—	17·26
II. Versuch. (Stromstärke $J = 0{\cdot}12$ Amp.; Zeitdauer des Versuchs = 2 Stunden; $t = 12{\cdot}5^\circ$ C.)								
Kathodenflüssigkeit . . .	50·819	17·18	18·31	8·732	9·311	+ 0·579	889	
Anodenflüssigkeit	51·512	17·18	15·97	8·849	8·226	— 0·623		
Mittlere Flüssigkeit . . .	74·841	17·18	17·23	12·858	12·899	+ 0·041		
Summe	177·172	—	—	—	30·436	—	—	17·17
III. Versuch. (Stromstärke $J = 0{\cdot}12$ Amp.; Zeitdauer des Versuchs = 2 Stunden 20 Minuten; $t = 14^\circ$ C.)								
Kathodenflüssigkeit . . .	63·587	16·87	17·76	10·727	11·295	+ 0·568	1000	
Anodenflüssigkeit	65·780	16·87	15·96	11·097	10·501	— 0·596		
Mittlere Flüssigkeit . . .	47·128	16·87	16·92	7·950	7·973	+ 0·023		
Summe	176·495	—	—	—	29·769	—	—	16·87

[1]) Zwecks Kontrolle summierte ich in jedem Versuche die erhaltenen Mengen von PBr_5 sowie die Gewichte der Flüssigkeitsteile, die Verhältnisse (x) zwischen diesen zwei Grössen (in Prozent ausgedrückt) müssen der Konzentration von PBr_5 vor dem Versuche gleich sein.

Es war im Anodenraume:

vor der Elektrolyse 54·683 g Brom } Zunahme an Brom
nach „ „ 55·279 „ „ } 0·596 g.

Woraus $n_A = \frac{0.596}{0.828} = \mathbf{0.720}$ (0·828 g entspricht der Elektrizitätsmenge = 1000 coul.).

Es ist also $n_k + n_A = 0.652 + 0.720 = 1.372 > 1$[1].

Dieses Resultat ($n_k + n_A > 1$) zusammen mit dem von mir kryoskopisch gefundenen hohen Polymerisationsgrade und der von Plotnikow bestätigten Abscheidung von Brom an der Anode geben das Recht, die Existenz eines komplexen Phosphorkations festzustellen. Ich bin darum geneigt, das im Anfange dieser Arbeit angeführte Dissoziationsschema für PBr_5 gelöst in Brom als das wahrscheinlichste anzunehmen, womit auch die amphotere Natur des Phosphors bestätigt wird.

Ergebnisse.

1. Es wurde die Ionenüberführung während der Elektrolyse der Bromlösungen von PBr_5 untersucht.

2. Aus den Untersuchungen ergab es sich, dass der Phosphor zur Kathode wandert.

3. Diese Resultate stehen mit dem vorgeschlagenen Schema der elektrolytischen Dissoziation von PBr_5, sowie mit der Voraussetzung über die amphotere Natur des Phosphoratoms in vollem Einklange.

---

[1] $n_k + n_A > 1$ kann man auch aus den Versuchen I und II erhalten. Man muss unterstreichen, dass n_k und n_A scheinbare Werte sind, da bei ihrer Berechnung, ausser der Polymerisation, auch die Solvatation und stufenweise Dissoziation nicht in acht genommen sein konnten.

Kiew, Physiko-Chemisches Laboratorium d. Kiew. Polytechn. Instituts.
Oktober 1926.

Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen.

Von

L. Farkas.

(Eingegangen am 7. 11. 26.)

Für die Frage nach der Bildung einer neuen stabilen Phase aus einer übersättigten ist die Häufigkeit, mit der sich Keime bilden, in erster Linie von Interesse.

Diese Auffassung liegt fast allen Arbeiten zugrunde, die sich mit der Kinetik der Bildung einer neuen Phase teils theoretisch, teils experimentell beschäftigt haben. Unter Keim verstand man ein kleines, spontan gebildetes bevorzugtes Tröpfchen oder Kriställchen, aus dem sich durch Anwachsen die sichtbaren Teilchen der neuen Phase bilden.

Über die Grösse des Keimes und deren etwaigen Zusammenhang mit dem Übersättigungsdruck hatte man bis vor kurzem keine quantitativen Ansätze. Eine physikalische Bedeutung erhielt der Keim durch Volmer und Webers Definition[1]), der unter Keim ein Tröpfchen oder Kriställchen versteht, das denselben Dampfdruck hat wie der Übersättigungsdruck. Dieser Keim ist im Gleichgewicht mit der übersättigten Phase. Damit ist auch die Grösse des Keimes festgelegt, und es gehört eine ganz bestimmte Arbeit ε zur Erzeugung dieses charakteristischen Tröpfchens im Innern des homogenen Dampfes. Diese Arbeit wurde schon von Gibbs auf thermodynamischem Wege berechnet und hängt ausser vom Übersättigungsdruck von den Kapillarkräften zwischen dem Keim und dem Dampf ab. Es ist $\varepsilon = \frac{1}{3} F \cdot \sigma$, wo F die Oberfläche des Keimes und σ die Oberflächenspannung bedeutet.

Über die Zahl der in einem übersättigten Dampf vorhandenen Keime machten auch Volmer und Weber als erste einen Ansatz, in dem sie auf Grund von Einsteins allgemeinen thermodynamischen Überlegungen[2]) die stationäre Keimzahl grössenordnungsgemäss $z = C \cdot e^{-\frac{F \cdot \sigma}{3KT}}$ setzten.

---

[1]) Volmer und Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden. Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 277 (1926).

[2]) A. Einstein, Ann. d. Physik **33**, 1275 (1910).

Weiterhin wird in der zitierten Arbeit von Volmer und Weber angenommen, dass die Zahl der Keime, die pro Sekunde zu sichtbaren Gebilden anwachsen, proportional der stationären Keimzahl ist. Als Vorbild dient die Arrheniussche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit, wo die Aktivierungswärme dieselbe Rolle spielt wie hier die charakteristische Arbeit: ε.

In engem Anschluss soll hier gezeigt werden, dass man auf Grund einfacher kinetischer Vorstellungen den obigen Ansatz exakt begründen und aus der stationären Keimzahl die Zahl der zum sichtbaren Gebilde anwachsenden Tröpfchen berechnen kann[1]).

Wir wollen uns auf den Fall eines übersättigten Dampfes beschränken, da hier die Verhältnisse am einfachsten liegen.

Unsere Grundannahme ist nun die, dass infolge der Zusammenstösse der Moleküle im Dampfraum einige Moleküle sich vereinigen können, und dass die Teilchenzahl n oder auch der Radius x des so entstandenen Tröpfchens infolge der natürlichen Schwankungen unregelmässigen Grössenänderungen unterliegt. Die Änderung der Teilchenzahl bzw. des Radius erfolgt nämlich entweder durch Einfangen eines Moleküls oder durch Abgabe eines anderen, und da die Wahrscheinlichkeit für diese Vorgänge im allgemeinen nicht gleich ist, wird die Schwankung von n ähnlichen Gesetzen unterliegen wie sie für die Bewegung eines Brownschen Teilchens in einem Kraftfeld gelten. Man könnte sich das ganze Problem durch folgendes Bild veranschaulichen. In einem Gefäss seien in einer Flüssigkeit spezifisch schwerere Teilchen aufgeschwemmt. Diese werden infolge der Schwankungen im Schwerefeld eine hypsometrische Verteilung annehmen[2]). Eine gewisse Zahl ist in der Höhe n_0 — das ist die stationäre Keimzahl. In diesem Querschnitt greife nun eine Kraft an, die die Keime nach oben zieht. Die stationäre Verteilung wird durch eine Diffusion der Teilchen nach unten und oben überlagert. Die nach oben zu grossen n-Werten diffundierenden Teilchen geben die Anzahl der zu sichtbaren Gebilden anwachsenden Tröpfchen. Nun muss bei jedem Diffusionsproblem, um die durch einen Querschnitt wandernde Zahl der Teilchen berechnen zu können, die Konzentration an zwei Stellen vorgegeben sein. In unserem Fall darf die Diffusion nach unten die stationäre Verteilung nicht stören, also ist unten die Gleichgewichtskonzentration, nach oben hingegen muss für sehr grosse n die Konzentration der Tröpfchen verschwinden.

---

[1]) Die Idee die der strengen Behandlung zugrunde liegt, stammt von L. Szilárd.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Physik **19**, 371 (1906).

Wir wollen nun das hier Gesagte rechnerisch verfolgen und die Zahl der Tröpfchen von der Molekülzahl n pro cm³ berechnen.

Der Dampfdruck des Tröpfchens ist infolge der Oberflächenspannung eine Funktion von n, und wir wollen ihn mit $p(n)$ bezeichnen. Bis $p(n)$ grösser ist als der Übersättigungsdruck p_r, solange herrscht der stationäre Zustand, d. h. es werden sich im Mittel ebensoviel Tröpfchen von der Molekülzahl n bilden wie in dieser Zeit durch Verdampfung verschwinden. Dies wird für alle Tröpfchen der Fall sein, deren Teilchenzahl unterhalb n_0 ist. Der Elementarakt ist immer der, dass ein Tröpfchen ein aufprallendes Molekül einfängt oder durch Verdampfung eines verliert.

Es sei also die Zahl der Tröpfchen mit n Molekülen $Z(n)$, dann muss folgende Gleichung für den betrachteten stabilen Zustand gelten:

$$\alpha p_r Z(n) F(n) = \alpha p(n+1) \cdot Z(n+1) F(n+1),$$

wenn αp_r die Zahl der Moleküle angibt, die pro Sekunde auf 1 cm² auftrifft, $\alpha p(n)$ diejenige, die sekundlich pro cm² abgegeben wird und $F(n)$ bzw. $F(n+1)$ die Oberfläche der Tröpfchen bedeutet. Wir setzen

$$Z'(n) = Z(n) F(n)$$
$$Z'(n+1) = Z(n+1) F(n+1).$$

Für $p(n+1)$ können wir mit genügender Näherung $p(n)$ setzen. Wir erhalten also:

$$\frac{Z'(n+1)}{Z'(n)} = \frac{p_r}{p(n)},$$

oder wenn wir zum ln übergehen:

$$\frac{\ln Z'(n+1) - \ln Z'(n)}{1} = \ln \frac{p_r}{p(n)}.$$

Aus dieser Gleichung gewinnen wir eine Differentialgleichung für $Z'(n)$, wenn wir $1 = dn$ setzen. Für einigermassen grosse n ist dies erlaubt. Die Differentialgleichung lautet:

$$\frac{d \ln Z'(n)}{dn} = \ln \frac{p_r}{p(n)}. \tag{1}$$

Um die Differentialgleichung zu integrieren, müssen wir $p(n) = p(x)$ als Funktion von n oder von dem entsprechenden Radius x kennen.

Wenn wir mit p_∞ den Sättigungsdruck einer ebenen Oberfläche bei der Temperatur T bezeichnen, so gilt folgende Beziehung:

$$RT \ln \frac{p(x)}{p_\infty} = \frac{2\sigma M}{xd} \quad \text{oder} \quad p(x) = p_\infty e^{\frac{2\sigma M}{x d R T}}, \tag{2}$$

wo M das Molekulargewicht, d das spez. Gewicht des Tröpfchens bedeutet. Bei dieser Ableitung ist angenommen, dass die Oberflächen-

spannung σ unabhängig von x ist, was aber sicher nicht der Fall ist, wenn man zu so kleinen Tröpfchen übergeht, dass die Wirkungssphäre eines Moleküls nicht voll mit anderen ausgefüllt ist. Wir werden die Formel doch in dieser Form benützen, die bis etwa $5 \cdot 10^{-7}$ cm sicher gültig ist[1]), aber bei Radien von molekularer Grösse können Abweichungen auftreten.

Zu $p(x) = p_r$ gehört ein bestimmter Radius $x = r$; das ist der Radius des charakteristischen Tröpfchens. Seine Grösse ist durch den Übersättigungsgrad bestimmt. Die Teilchenzahl n_0 oder allgemein n können wir durch r bzw. x ausdrücken:

$$n = \frac{4\pi}{3} x^3 \frac{d}{M} N, \tag{3}$$

N ist die Loschmidtsche Zahl, und

$$\frac{dn}{dx} = \frac{4\pi x^2 d N}{M}. \tag{4}$$

Nun ist: $$\ln \frac{p_r}{p(x)} = -\ln \frac{p(x)}{p_r} = -\ln \frac{p(x)}{p_\infty} + \ln \frac{p_r}{p_\infty}. \tag{5}$$

(2), (3), (4) und (5) in (1) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{d \ln Z'(n)}{dn} = \frac{d \ln Z'(n)}{dx} \frac{M}{4\pi x^2 d \cdot N} = -\frac{2\sigma M}{RTxd} + \ln \frac{p_r}{p_\infty},$$

oder $$\frac{d \ln Z'(n)}{dx} = -\frac{8\pi x \sigma}{kT} + \frac{4\pi x^2 \frac{d}{M} RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}{kT}.$$

Durch Integration nach x erhalten wir die gesuchte Funktion:

$$Z'(n) = F(n)(Zn) = Ce^{-\frac{4\pi x^2 \sigma + \frac{4\pi d}{3M} x^3 RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}{kT}}.$$

Man kann es auch etwas anders schreiben, wenn man den charakteristischen Radius einführt. Dann ist:

$$Z'(n) = F(n) Z(n) = ce^{-\frac{4\pi x^2 \sigma}{kT}\left(1 - \frac{2}{3}\frac{x}{r}\right)},$$

oder $Z(n)$ selbst, die Zahl der Tröpfchen von n Molekülen pro cm^3:

$$Z(n) = \frac{C}{F(n)} e^{-\frac{4\pi x^2 \sigma}{kT}\left(1 - \frac{2}{3}\frac{x}{r}\right)}.$$

Die Konstante vor der e-Potenz wird als unbekannte beibehalten, da man die übliche Integration nicht anwenden kann, weil die Formel in einem wesentlichen Teil des Bereiches nicht gültig ist.

[1]) van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik.

Die Tröpfchen, deren Radius r erreicht hat, werden sich aber anders verhalten wie die Tröpfchen, die ein $p(n) > p_r$ haben. Durch gelegentliche Molekülaufnahme werden sie stabilisiert, da ihr Druck unter p_r sinkt, und sie werden schnell zu sichtbaren Gebilden anwachsen. Das entspricht nach unserem anfangs angeführten Bild der Kraft, die die Tröpfchen im Querschnitt n_0 angreift und nach oben zieht. Unsere Gleichung (1) wird für dieses n-Gebiet nicht mehr gelten, da hier schon keine stationäre Verteilung mehr herrscht.

$\alpha p_r F(n) Z(n)$ wird grösser sein als $\alpha F(n+1) p(n+1) Z(n+1)$ und der Überschuss ist nichts anderes als die Zahl der durch den Querschnitt n_0 nach grösseren n wandernden Teilchen:

$$J = Z(n) p_r \alpha F(n) - Z(n+1) \cdot \alpha p(n+1) \cdot F(n+1),$$

wir setzen: $$p(n) = p(n+1).$$

Unter J verstehen wir die Zahl der pro Sekunde sich bildenden Tröpfchen. Wir können diese Gleichung umformen, indem wir $\alpha p(n) \cdot F(n) Z(n)$ addieren und subtrahieren. Das ergibt:

$$-J = \left(Z'(n+1) - Z'(n)\right) p(n) \alpha + Z'(n) \alpha \left(p(n) - p_r\right). \tag{6}$$

Wir brauchen jetzt nicht den ln zu nehmen, sondern die Gleichung stellt auch so schon näherungsweise eine Differentialgleichung dar, da $Z'(n)$ mit n in diesem Gebiet nicht sehr variiert:

$$\frac{J}{\alpha p(n)} = \frac{dZ'(n)}{dn} + Z'(n) \cdot \frac{p(n) - p_r}{p(n)}. \tag{6'}$$

Wenn wir noch als Abkürzung:

$$\frac{p(n) - p_r}{p(n)} \sim \frac{p(n) - p_r}{p_r} = \varphi(n)$$

setzen, so erhalten wir die lineare Differentialgleichung:

$$\frac{dZ'(n)}{dn} + \varphi(n) Z'(n) + \frac{J}{\alpha p(n)} = 0,$$

deren Lösung folgendermassen lautet:

$$Z'(n) = e^{-\int_{n_0}^{n} \varphi(n) dn} \left\{ B - \int_{n_0}^{n} \frac{J}{\alpha p(n)} \cdot e^{+\int_{n_0}^{n} \varphi(n) dn} dn \right\}.$$

$\varphi(n)$ kann für das kleine Bereich $n - n_0 = \mu$ mit folgenden Funktionen approximiert werden, und zwar für positive μ:

$$\varphi(n) = \frac{p(n) - p_r}{p_r} = -a^2(n - n_0) = -a^2 \mu, \tag{7}$$

für negative μ:

$$\varphi(n) = \ln \frac{p(n)}{p_r}. \tag{8}$$

Noch weniger ändert sich $\alpha p(n)$ mit n, da hier das Kondensieren eines Moleküls die Oberfläche und den Dampfdruck kaum ändert. Wir können also $\frac{J}{\alpha p(n)}$ vor das Integral nehmen und setzen $p_r = p(n)$.

In (6) ist $-a^2$ die Neigung der Kurve an der Stelle $n = n_0$ oder $x = r$ $\mu = 0$. Man kann $-a^2$ aus der Kurve $\varphi(n)$ berechnen:

$$-a^2 = \left[\frac{d}{dn}\varphi(n)\right]_{n=n_0} = \left(\frac{d}{dn}\left(\frac{p(n)-p_r}{p_r}\right)\right)_{n=n_0} = \left(\frac{d}{dn}\ln\frac{p(n)}{p_r}\right)_{n=n_0}$$

$$-a^2 = \left(\frac{d}{dn}\left(\ln p_\infty e^{\frac{2\sigma M}{x d R T}}\right)\right)_{n=n_0} = \left(\frac{d}{dn}\left(\frac{2\sigma M}{x d R T}\right)\right)_{n=n_0}$$

$$-a^2 = \left(\frac{d}{dx}\frac{2\sigma M}{x d R T}\cdot\frac{dx}{dn}\right)_{x=r}$$

$$-a^2 = \left\{-\frac{2\sigma M}{x^2 d R T}\cdot\frac{M}{4\pi x^2 d N}\right\}_{x=r}.$$

Wir finden also:
$$a^2 = \frac{8\pi\sigma M^2}{d^2 N F^2 R T},$$

oder für a selbst nach einer kleinen Umformung:

$$a = \ln\frac{p_r}{p_\infty}\sqrt{\frac{kT}{2\sigma F}}, \tag{9}$$

wo F die Fläche des charakteristischen Tröpfchens ist, $-a^2$ ist von der Grössenordnung 10^{-2} für Wasser bei $T = 300$.

In der Lösung der Differentialgleichung, nachdem wir $\frac{J}{\alpha p(n)}$ vor das Integral genommen haben, bleibt noch folgendes Integral $\int\limits_0^\mu e^{\frac{a^2\mu^2}{2}} d\mu$ auszuwerten. Dieses Wahrscheinlichkeitsintegral können wir aber statt bis μ bis ∞ erstrecken, denn der Schwerpunkt des Integrales liegt zwischen 0 und μ:

$$\int\limits_{n_0}^{n} e^{-\int\varphi(n)\,dn} = \int\limits_0^\mu e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}}\cdot d\mu = \int\limits_0^\infty e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} d\mu = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

und so erhalten wir:

$$Z'(n) = e^{\frac{a^2\mu^2}{2}}\cdot\left(B - \frac{J}{\alpha p(n) a}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2}}\right)$$

und wenn wir $\frac{1}{\alpha p(n) a}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2}} = A$ setzen, ist

$$Z'(n) e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} = B - JA.$$

Zur Bestimmung der zwei Konstanten in der Lösung der Differentialgleichung führen wir folgende Grenzbedingungen ein. Für grosse positive μ muss $Z'(n)$ verschwinden und erst recht $Z'(n)e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}}$, also folgt: $B - JA = 0$. Anderseits für negative μ geht $Z'(-\mu)$ in die Gleichgewichtsverteilung über. Wir erhalten da:

$$\int_0^{-\mu} e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} d\mu = \int_0^{-\infty} e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} d\mu = -\frac{1}{a}\sqrt{\frac{\pi}{2}},$$

ist: $B + JA = Z(-\mu)e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}}$. Man kann aber beweisen, dass:

$$Z'(-\mu)\cdot e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} = Z'(n_0)$$

ist, nämlich:

$$Z'(-\mu) = e^{\int_0^{n_0-n}\ln\frac{p_r}{p(n)}dn}, \quad e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} = e^{\int_{n_0}^{n_0-n}\ln\frac{p(n)}{p_r}dn},$$

also:

$$Z'(-\mu)e^{-\frac{a^2\mu^2}{2}} = e^{\int_0^{n_0}\ln\frac{p(n)}{p_r}dn} = Z'(n_0). \tag{10}$$

Wir erhalten für J:

$$J = \frac{Z'(n_0)}{2A} = \frac{C}{2A}e^{-\frac{4\pi r^2\sigma}{kT}\cdot\frac{1}{3}} = \frac{C}{2A}e^{-\frac{F\sigma}{3kT}},$$

oder, wenn wir für A seinen Wert einsetzen und da αp_r nach der kinetischen Gastheorie die mittlere Stosszahl pro cm² und Sekunde:

$$\alpha p_r = N p_r \frac{1}{\sqrt{2\pi RTM}} \tag{11}$$

ist, so bekommen wir für J als endgültige Formel:

$$J = \frac{p_r}{2\pi F} C\cdot\sqrt{\frac{NF}{2\sigma M}}\ln\frac{p_r}{p_\infty}e^{-\frac{F\sigma}{3kT}}, \tag{12}$$

oder nach einer kleinen Umformung:

$$J = \frac{p_r C}{FdRT}\cdot\sqrt{\frac{2\sigma NM}{\pi}}e^{-\frac{F\sigma}{3kT}} = \frac{p_r}{F}\cdot C' e^{-\frac{F\sigma}{3kT}}.$$

Dies ist die Zahl der sekundlich gebildeten Tropfen, die solange konstant bleibt als die Anfangsbedingungen merklich erhalten bleiben. Es ist hiermit streng bewiesen, dass sie proportional die Zahl der Keime ist, die stationär vorhanden wäre, falls kein Weiterwachsen erfolgen würde, in Übereinstimmung mit der von Volmer und Weber gemachten Annahme. Darüber hinaus ist es gelungen, den Faktor anzugeben, mit dem diese Zahl multipliziert werden muss um die Reaktionsgeschwindigkeit nämlich die sekundliche Tropfenbildung zu erhalten.

Berlin.

Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution.

Von

Hugo Olsson.

(Eingegangen am 20. 12. 26.)

In dieser Zeitschrift haben früher L. Smith und ich einige Untersuchungen veröffentlicht[1], wodurch wir zeigen konnten, dass die Alkoholkomponente einen grossen Einfluss auf die alkalische Hydrolysegeschwindigkeit der Ester ausübt. Eine alleinige Verlängerung der Kohlenstoffkette im Alkylradikal des Alkohols setzt die Geschwindigkeit nur um einen Betrag herab, der von ungefähr derselben Grösse ist, wie die Änderung der Ionenwanderungsgeschwindigkeit der Fettsäuren bei entsprechender Verlängerung ihrer Kette. Einen weit grösseren Effekt hat dagegen eine Verzweigung der Alkylkette. Eine Substitution beim Carbinkohlenstoffatom von einer, zwei und drei Methylgruppen bewirkt nämlich eine Verkleinerung der Hydrolysegeschwindigkeit zu 0·58, 0·16 bzw. 0·01 der des Methylacetats.

Die Untersuchungen über den Einfluss einer solchen Kettenverzweigung im Ester sowohl für alkalische wie auch für saure Verseifung habe ich fortgesetzt. Das Abdienen meiner Militärpflicht hat aber die Arbeit verzögert und die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Eine soeben erschienene Arbeit veranlasst mich aber, etwas von meinem Material bekannt zu machen, um die Priorität zu wahren. Im Anschluss an die Arbeiten über Verseifung der Acetale von Skrabal und Mitarbeitern haben nämlich Skrabal und Hugetz obiges Problem aufgenommen[2]. Diese beiden Forscher haben unsere Bestimmungen der alkalischen Hydrolysegeschwindigkeit des *s*-Propylacetats und des *t*-Butylacetats wiederholt und zu diesen noch die des Phenyl- und des Benzylacetats gefügt. Auch diese beiden hatte ich beabsichtigt, zu untersuchen, aber nur von dem letzten liegen meine Resultate vor.

Für *s*-Propylacetat und *t*-Butylacetat geben Skrabal und Hugetz als Mittel der Geschwindigkeitskonstante bei 25° 1·57 und 0·090 an.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 26 (1922); **118**, 99 (1925).
[2] Monatsh. f. Chemie **47**, 17 (1926).

Für dieselben Ester habe ich[1]) die Konstante von 10 zu 10° zwischen 0 und 40° (für *t*-Butylacetat 30°) gemessen. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate wurden hieraus die Konstanten A, B und C der van 't Hoffschen Temperaturfunktion

$$\ln k = -\frac{A}{T} + BT + C$$

berechnet (Tabelle 1).

Tabelle 1.

	A	B	C
s-Propylacetat . .	883·825	0·0192595	— 2·52307
t-Butylacetat . . .	3300·701	— 0·0059196	+11·90635

Tabelle 2.

t in Grad	*s*-Propylacetat		*t*-Butylacetat	
	gef.	ber.	gef.	ber.
0·1	—	—	0·0160	0·0160
0·2	0·319	0·319	—	—
10·0	0·640	0·637	0·0369	0·0370
20·0	1·26	1·26	0·0810	0·0807
30·0	2·50	2·50	0·166	0·166
40·0	4·80	4·80	—	—

In der Tabelle 2 sind die gefundenen samt den nach obigen Formeln mit eingesetzten Werten von A, B und C berechneten Geschwindigkeitskonstanten wiedergegeben. Sie stimmen sehr gut, und für die Temperatur 25° ergibt sich 1·78 bzw. 0·116. Beide Werte sind bedeutend höher als die von Skrabal und Hugetz gefundenen Mittelwerte. Ihre Einzelwerte schwanken aber zwischen 1·23 und 1·70 bzw. 0·078 und 0·105.

Tabelle 3.

	k	k (Palomaa)	k (Skrabal u. Hugetz)
Äthylacetat	0·00657	0·00658	—
s-Propylacetat . .	0·00360	0·00370	0·90350
t-Butylacetat . . .	0·00740	—	0·00758

Zu weiterem Vergleich werden auch die sauren Hydrolysekonstanten der methylsubstituierten Carbinacetate angeführt. Die Tabelle 3 ent-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 107 (1925).

hält ausser den von mir ermittelten Geschwindigkeitskonstanten auch die von Palomaa[1]) und Skrabal und Hugetz bestimmten. Die Übereinstimmung ist hier gut.

Experimentelles.

Jetzt wie früher wurden die Ester mit grösster Sorgfalt gereinigt und ihre Reinheit bestätigt teils durch die gefundenen Molekularrefraktionen und Verseifungsäquivalente, teils dadurch, dass die Geschwindigkeitskonstanten keinen Gang zeigen. In Klammern sind Angaben nach Beilsteins Handbuch angeführt.

1. Isoamylacetat.

Aus dem entsprechenden Alkohol und Essigsäure dargestellt.

Siedepunkt: 138·5° (138 bis 142°).

Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 0·8741 ($D_4^{17\cdot 9}$vac. = 0·8745).

Brechungsvermögen: $n_D^{18} = 1\cdot4000$ ($n_D^{17\cdot9} = 1\cdot40170$); $R_D = 36\cdot08$ (ber. 36·20).

Verseifungsäquivalent: 0·3426 g verbr. 17·32 cm³ und 0·1130 g 5·72 cm³ 0·1520 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 130·1 und 130·0 (ber. 130·1).

2. Diäthylcarbinacetat.

n-Propylaldehyd wurde zu Äthylmagnesiumbromid addiert und das Additionsprodukt mit Essigsäureanhydrid umgesetzt, worauf mit Wasser zersetzt wurde.

Siedepunkt: 133° ($Kp._{741\cdot3}$ = 132°).

Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 0·8763 (D_0^{15} = 0·893).

Brechungsvermögen: $n_D^{18} = 1\cdot4005$; $R_D = 36\cdot03$ (ber. 36·06).

Verseifungsäquivalent: 0·6041 g verbr. 45·01 cm³ und 0·4516 g 33·63 cm³ 0·1030 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 130·2 und 130·4 (ber. 130·1).

3. Dimethyläthylcarbinacetat.

Mittels Grignardreaktionen aus Äthylmagnesiumbromid, Aceton und Essigsäureanhydrid wie der vorige Ester dargestellt.

Siedepunkt: 124 bis 124·5° ($Kp._{749}$ = 124 bis 124·5°).

Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 0·8740 (D^{19} = 0·8738).

Brechungsvermögen: $n_D^{18} = 1\cdot4010$; $R_D = 36\cdot16$ (ber. 36·06).

Verseifungsäquivalent: 0·3624 g verbr. 27·06 cm³ und 0·4311 g 32·18 cm³ 0·1030 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 130·0 und 130·1 (ber. 130·1).

4. Methyldiäthylcarbinacetat.

Aus Äthylmagnesiumbromid, Methyläthylketon und Essigsäureanhydrid erhalten.

Siedepunkt: $Kp._{11}$ = 35° (Kp. = 148).

Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 0·8793 (D_{20}^{20} = 0·8834).

[1]) Ann. Acad. Scient. Fennicae, A, **4**, Nr. 2 (1913).

Brechungsvermögen: $n_D^{18} = 1{\cdot}4109$; $R_D = 40{\cdot}68$ (ber. 40·68).

Verseifungsäquivalent: 0·5263 g verbr. 35·92 cm³ und 0·4768 g 32·46 cm³ 0·1021 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 143·5 und 143·9 (ber. 144·2).

5. Dimethyl-*n*-propylcarbinacetat.

In der Hauptsache nach der Methode von Henry[1]) aus *n*-Propylmagnesiumbromid, Aceton und Essigsäureanhydrid dargestellt. Anstatt, wie Henry, die schliessliche Grignardverbindung trocken zu destillieren, wurde sie mit Wasser zersetzt.

Siedepunkt: $Kp._{10} = 34{\cdot}5^{\circ}$ ($Kp._{752}$ = 142 bis 143°).

Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 0·8798 ($D^{20} = 0{\cdot}9114$).

Brechungsvermögen: $n_D^{18} = 1{\cdot}4068$ ($n_D^{20} = 1{\cdot}41433$); $R_D = 40{\cdot}27$ (ber. 40·68).

Verseifungsäquivalent: 0·6781 g verbr. 45·63 cm³ und 0·4811 g 32·46 cm³ 0·1030 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 144·3 und 143·9 (ber. 144·2).

6. Allylacetat.

Aus Allylalkohol und Essigsäureanhydrid erhalten.

Siedepunkt: 103·5° (103·5 bis 104°).

Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 0·9279 ($D_4^{20} = 0{\cdot}9276$).

Brechungsvermögen: $n_D^{18} = 1{\cdot}4048$ ($n_D^{20} = 1{\cdot}40488$); $R_D = 26{\cdot}43$ (ber. 26·58).

Verseifungsäquivalent: 0·3713 g verbr. 36·04 cm³ und 0·2768 g 26·76 cm³ 0·1030 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 100·0 und 100·4 (ber. 100·1).

7. Allylcarbinacetat.

Nach der Methode von Pariselle[2]) wurde aus Allylmagnesiumbromid (durch Destillation von Allylalkohol mit Bromwasserstoffsäure erhaltenes Allylbromid wurde zu Magnesium addiert), Trioxymethylen und Wasser das Allylcarbinol und aus diesem und Essigsäureanhydrid der Ester dargestellt.

Siedepunkt: 125° (125°).

Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 0·9150 ($D^{15} = 0{\cdot}918$).

Brechungsvermögen: $n_D^{18} = 1{\cdot}4130$ ($n_D^{15} = 1{\cdot}411$); $R_D = 31{\cdot}10$ (ber. 31·20).

Verseifungsäquivalent: 0·4063 g verbr. 34·36 cm³ und 0·3218 g 27·21 cm³ 0·1030 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 114·8 und 114·8 (ber. 114·1).

8. Dimethylallylcarbinacetat.

Aus Allylmagnesiumbromid, Aceton und Essigsäureanhydrid erhalten.

Siedepunkt: $Kp._{10}$ = 29·5 bis 30·0° (Kp. = 137·5°).

Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 0·8821 ($D_0^{18{\cdot}5} = 0{\cdot}8832$).

Brechungsvermögen: $n_D^{18} = 1{\cdot}4155$; $R_D = 40{\cdot}41$ (ber. 40·38).

Verseifungsäquivalent: 0·2747 g verbr. 18·70 cm³ 0·1030 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 142·6 (ber. 142·2).

---

[1]) Rec. Trav. Chim. **26**, 442 (1907).

[2]) Ann. chim. Phys., 8, **24**, 317 (1911).

9. Benzylacetat.

Aus Benzylchlorid, entwässertem Kaliumacetat und Eisessig.

Siedepunkt: $Kp._{10}$ = 93° (Kp. = 206°; $Kp._{10}$ = 92·5 bis 93°).
Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 1·0563 ($D^{16·5}$ = 1·0570).
Brechungsvermögen: n_D^{18} = 1·5057; R_D = 46·15 (ber. 46·32).
Verseifungsäquivalent: 0·2183 g verbr. 13·90 cm³ und 0·2704 g 17·15 cm³ 0·09606 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 163·5 und 164·1 (ber. 164·2).

10. Benzoesäureäthylester.

Aus Äthylalkohol und Benzoesäure erhalten.

Siedepunkt: Kp. = 212°; $Kp._{10}$ = 85° ($Kp._{760}$ = 211·7 bis 211·9°).
Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 1·0498 ($D_4^{17·5}$ = 1·0496).
Brechungsvermögen: n_D^{18} = 1·5068 (n = 1·50682); R_D = 42·54 (nach Landolt-Börnstein: 42·54).
Verseifungsäquivalent: 0·2428 g verbr. 16·87 cm³ und 0·3014 g 21·00 cm³ 0·09606 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 149·8 und 149·4 (ber. 150·1).

11. Phenylessigsäureäthylester.

Aus dem Alkohol und der Säure bereitet.

Siedepunkt: $Kp._{10}$ = 100·5°; $Kp._{760}$ = 229° (Kp. = 229°).
Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 1·0423 (D^{16} = 1·0861; D_4^{20} = 1·0333).
Brechungsvermögen: n_D^{18} = 1·4992 ($n_D^{18·5}$ = 1·49921); R_D = 46·22 (ber. 46·32).
Verseifungsäquivalent: 0·4144 g verbr. 26·40 cm³ und 0·3162 g 20·14 cm³ 0·09606 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 161·9 und 163·4 (ber. 164·2).

12. Hydratropasäureäthylester.

Aus Alkohol und Hydratropasäure.

Siedepunkt: $Kp._8$ = 100·5° (Kp. = 230°).
Spez. Gewicht: D_4^{18}vac. = 1·0216.
Brechungsvermögen: n_D^{18} = 1·4943; R_D = 50·80 (ber. 50·93).
Verseifungsäquivalent: 0·5210 g verbr. 30·46 cm³ 0·09606 norm. Natron; Verseifungsäquivalent: 178·0 (ber. 178·2).

Alkalische Zersetzung.

Die kinetische Untersuchung wurde wie früher beschrieben ausgeführt. Die Schwerlöslichkeit einiger der phenylsubstituierten Ester in Wasser hatte zur Folge, dass keine guten Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden konnten. Für diese Ester wurde deshalb als Reaktionsmedium Wasser-Alkoholgemisch benutzt, und zwar immer ein solches, das hinsichtlich der beiden Komponenten äquimolekular war. Wegen der Kontraktion beim Mischen von Alkohol und wässerigem Natron würde eine Berechnung der Alkalikonzentration unsicher werden, und diese wurde darum durch eine Titrierung am Anfang des Versuches ermittelt.

In den Tabellen ist a = Konzentration des Natrons, b = Konzentration des Esters, k = Mittelwert der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante. Sie ist überall von derselben Genauigkeit wie früher. Die Temperatur ist gleich 20·0°, und das Lösungsmittel, wenn nicht anderes bemerkt, Wasser.

Tabelle 4.
Isoamylacetat.

	a	b	k
I	0·01520	0·00602	3·62
II	0·01520	0·00648	3·60

Tabelle 5.
Diäthylcarbinacetat.

	a	b	k
I	0·01030	0·00509	0·340
II	0·01030	0·00497	0·339

Tabelle 6.
Dimethyläthylcarbinacetat.

	a	b	k
I	0·01030	0·00580	0·0371
II	0·01030	0·00532	0·0376

Tabelle 7.
Methyldiäthylcarbinacetat.

	a	b	k
I	0·01021	0·00468	0·0172
II	0·01004	0·00480	0·0172

Tabelle 8. Dimethyl-
n-propylcarbinacetat.

	a	b	k
I	0·01001	0·00402	0·0353
II	0·01030	0·00521	0·0346

Tabelle 9.
Allylacetat.

	a	b	k
I	0·01030	0·00922	9·08
II	0·01030	0·00734	9·08

Tabelle 10.
Allylcarbinacetat.

	a	b	k
I	0·01030	0·00662	5·74
II	0·01030	0·00528	5·72

Tabelle 11.
Dimethylallylcarbinacetat.

	a	b	k
I	0·00961	0·00400	0·0600
II	0·00961	0·00411	0·0604

Tabelle 12.
Benzylacetat.
(Alkohol-Wassergemisch.)

	a	b	k
I	0·00782	0·00602	0·554
II	0·00792	0·00604	0·557

Tabelle 13.
Benzoesäureäthylester.
(Alkohol-Wassergemisch.)

	a	b	k
I	0·00940	0·00776	0·0350
II	0·00933	0·00655	0·0345

Tabelle 14.
Phenylessigsäureäthylester.
(Alkohol-Wassergemisch.)

	a	b	k
I	0·00921	0·00690	0·658
II	0·00917	0·00693	0·655

Tabelle 15.
Hydratropasäureäthylester.
(Alkohol-Wassergemisch.)

	a	b	k
I	0·00909	0·00572	0·0492
II	0·00920	0·00658	0·0488

Die Konstanten sind in der Tabelle 16 zusammengestellt. Sie bestätigen, dass der konstitutive Einfluss bei der Esterverseifung mit Alkali bedeutend ist.

Tabelle 16.

	k_{20}	
Isoamylacetat	3·61	Wasserlösung
Diäthylcarbinacetat	0·340	
Dimethyläthylcarbinacetat	0·0374	
Methyldiäthylcarbinacetat	0·0172	
Dimethyl-n-propylcarbinacetat	0·0350	
Allylacetat	9·08	
Allylcarbinacetat	5·73	
Dimethylallylcarbinacetat	0·0602	
Benzylacetat[1]	0·556	Wasser-Alkohollösung
Benzoesäureäthylester	0·0348	
Phenylessigsäureäthylester	0·657	
Hydratropasäureäthylester	0·0490	

In der zweiten Abhandlung von Smith und mir[2]) verglichen wir die alkalische Esterhydrolyse mit der von Menschutkin[3]) untersuchten Esterbildung aus Essigsäureanhydrid und Alkohol. Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen gingen vollständig parallel. Bei den ungesättigten Alkylverbindungen ist dies aber nicht der Fall. Während nach Menschutkin das Allylacetat 1·67 mal langsamer als das gesättigte n-Propylacetat gebildet wird, wird es mit Natron 2·14 mal schneller als n-Propylacetat hydrolysiert. Dasselbe gilt den phenylsubstituierten Alkylverbindungen. Die Michaelsche Regel, die bei den gesättigten Estern gut zutrifft, versagt also bei den ungesättigten und den phenylsubstituierten Alkylestern.

[1]) Eine der Hydrolyse parallel verlaufende Alkoholyse ist beim Benzylacetat nicht ausgeschlossen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 99 (1925).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 610 (1887).

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sowohl das sterische Verhältnis wie der elektrochemische Charakter der Komponenten die Hydrolysegeschwindigkeit beeinflusst, ist dies erklärlich. Nur wenn der sterische Einfluss überwiegt und die Alkoholkomponente nicht von saurem Charakter ist, gilt Michaels Regel. Dieser Fall ist durch die Ester der gesättigten aliphatischen Alkohole repräsentiert. Ein Beispiel des entgegengesetzten Falles, d. h. ein Saurerwerden der Alkoholkomponente, ohne die sterischen Bedingungen zu ändern, haben wir bei den gesättigten und den entsprechenden ungesättigten Alkylestern. Eine Zwischenstellung nehmen die phenylsubstituierten Alkylverbindungen ein.

Ist die Literatur spärlich betreffs des Einflusses des Alkoholradikals, so ist sie desto reichlicher betreffs des Säureeinflusses. Nur fehlt es fast ganz an Säuren mit verzweigter Kette. Von den Estern der anderen Säuren kann man sagen, dass ihre alkalische Hydrolysegeschwindigkeit eine gewisse Parallele mit der Stärke der Säuren zeigt. Man hätte aber erwarten sollen, dass eine Verzweigung der Säurekette eine Verzögerung der Hydrolysegeschwindigkeit bewirke. Reicher[1], der die Äthylester von *n*-Buttersäure und *i*-Buttersäure mit Natron hydrolysierte, behauptet, dass die Isomerie keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit hat. Er fand übrigens, dass *i*-Buttersäureester ein wenig schneller als *n*-Buttersäureester hydrolysiert wurde. Die späteren Untersuchungen von van Dijken[2]) und Palomaa[3]) zeigen aber, dass *i*-Buttersäureester langsamer als *n*-Buttersäureester mit Alkali zersetzt werden. Noch grössere Bedeutung scheint eine Verzweigung zu haben, wenn sich in der Säure vorher ein Radikal mit grossem Volumen befindet, wie dies der Fall mit den Estern der Phenylessigsäure und Hydratropasäure ist.

Die Abhandlung von Skrabal und Hugetz gibt mir keinen Anlass, meine geplanten Untersuchungen zu ändern.

---

1) Lieb. Ann. **228**, 257 (1885).
2) Rec. Trav. Chim. **14**, 106 (1895).
3) Ann. Acad. Scient. Fennicae, A, **5**, Nr. 4 (1914).

Reaktionskinetische Untersuchungen an starken Säuren.

Von

A. Hantzsch und **A. Weissberger.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 12. 26.)

In Fortführung der Arbeiten des einen[1]) von uns, nach denen die Unterschiede der Eigenschaften von Carbonsäuren in verschiedenen Solventien durch Veränderung ihres chemischen Zustandes in diesen Lösungen hervorgerufen werden und in der dadurch begründeten Hoffnung, die bekannten Anomalien der starken Säuren in wässerigen Lösungen als eine Funktion des Wassers erklären zu können, haben wir die chemische Wirksamkeit der starken Säuren in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht. An dieser Stelle soll über Ergebnisse der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten und deren Deutung berichtet werden[2]).

Wir haben, um den Einfluss der Verdünnung auf die Wirksamkeit eines Äquivalentes Säure, der bei den starken Säuren in sehr verdünnten Lösungen verschwindet, zu untersuchen, den Bereich der Messung von Inversionsgeschwindigkeiten des Rohrzuckers in das Gebiet konzentrierter Säurelösungen vorgerückt. Wurde bei diesen Versuchen die Konzentration des Wassers verändert, so sollte weiterhin das Lösungsmittel selbst variiert werden. Das konnte nur bei einer Reaktion geschehen, die — zumindest in ihrer Bilanz — vom Lösungsmittel, in dem sie sich vollzieht, unabhängig verlaufen kann. Die zitierten Arbeiten liessen hierfür die Untersuchung der Spaltung des Diazoessigesters unter dem Einfluss von Säuren als geeignet erscheinen.

Der Einfluss der Verdünnung auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch starke Säuren ist ein zweifacher. Sowohl

[1]) A. Hantzsch, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 201 (1918); **29**, 221 (1923); Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 583 (1922).

[2]) Diese theoretischen Auswertungen sind, wie ich gern hervorhebe, in vielen wesentlichen Punkten von Herrn Weissberger selbständig durchgeführt worden.

A. Hantzsch.

eine Steigerung der Säurekonzentration, als auch eine solche der Konzentration des Rohrzuckers erhöht die Inversionsgeschwindigkeit. Ist der erste Effekt an sich zu erwarten, und nur seine Grösse, die über die Proportionalität zur Säurekonzentration hinausgeht, nicht ohne weiteres zu erklären, so widerspricht der zweite den Theorien der Kinetik, nach denen die Geschwindigkeit einer katalytischen Reaktion von der Konzentration des Substrates unabhängig sein soll.

E. Cohen[1]) erklärt diese Anomalie damit, dass der Raum, in dem Säure- und Zuckermolekeln sich begegnen, um das Volumen des Zuckers kleiner als das Gesamtvolumen der Lösung ist, und demzufolge die Wahrscheinlichkeit der Molekülzusammenstösse und somit die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Zuckerkonzentrationen grösser werden. Danach müssten die Quotienten der Inversionskoeffizienten von 10 und von 20%igen Rohrzuckerlösungen bei allen Säurekonzentrationen konstant sein, wie das Cohen für verdünnte Salzsäure, für die der Quotient den Wert 1·10 hat, fand. Bei höheren Säurekonzentrationen steigen diese Quotienten aber an, bei der 4 norm. Salzsäure z. B. auf 1·22. Ferner müssten nach Cohens Annahme die Inversionskoeffizienten eines Versuches mit fortschreitender Zeit sinken, da sich das Volumen des Rohrzuckers um den invertierten Betrag verringert, was nirgends beobachtet wurde. Es ist also nicht das Volumen des Rohrzuckers für die fragliche Erscheinung verantwortlich, wohl aber der um jenes Volumen geringere Wassergehalt der Lösung und die damit gegebene höhere Säurekonzentration, bezogen auf das Wasser, wobei der Invertzucker den gleichen Einfluss wie der Rohrzucker ausübt. Dementsprechend hat R. J. Caldwell[2]) gefunden, dass die Inversionskoeffizienten dann unabhängig von der Konzentration der zugesetzten Glukose sind, wenn man die Säurekonzentration in bezug auf das Wasser konstant hält. Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zuckerkonzentration ist also auf eine Erhöhung der Säurekonzentration gegenüber dem Wasser zurückzuführen.

Die Messungen wurden, um die aus ihnen errechneten Geschwindigkeitskoeffizienten direkt mit den von W. Ostwald[3]) ermittelten vergleichen zu können, mit 10%igen Rohrzuckerlösungen bei 25° vorgenommen. Die hohen Geschwindigkeiten, die die konzentrierten Säuren hierbei bewirken, machten es zur Erreichung der erforderlichen Genauigkeit notwendig, die Lösungen während der Inversion unter Ein-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 442 (1897).
[2]) Chem. Zentralbl. **1907**, I, 5; Proc. Roy. Soc. London **78**, A. 272.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 385 (1883).

haltung der Versuchstemperatur zu beobachten; das Polarimeterrohr wurde also mit einem Wassermantel nach Art eines Liebigschen Kühlers umgeben und durch diesen mit Hilfe einer Zentrifugalpumpe das Wasser eines Thermostaten geschickt. Als Polarimeter diente ein Lippichscher Halbschattenapparat mit Noniusablesung für 0·01°[1]).

Die Lösungen wurden durch rasches Mischen eines Volumens einer 20%igen Rohrzuckerlösung und des gleichen Volumens einer Säurelösung von der doppelten als der zu messenden Konzentration hergestellt. Durch Vorversuche wurde ermittelt, ob diese Mischung ohne thermischen Effekt verlief oder von einer Wärmetönung begleitet war. Im ersteren Falle wurden beide Lösungen im Thermostaten auf 25° vorgewärmt, im letzteren auf eine solche Temperatur gebracht, dass sie beim Mischen auf 25° kamen.

Bei der Berechnung wurde als Anfangswinkel nicht der Drehungswinkel einer 10%igen Rohrzuckerlösung unter den gewählten Bedingungen angenommen, sondern der nach kurzer Zeit abgelesene erste Winkel gesetzt. Durch Einsetzen später abgelesener Winkel mit den dazu gehörigen Zeiten als Nullpunkt wurde bei jedem Versuch geprüft, ob sich mit ihnen dieselben Konstanten ergaben, und so festgestellt, ob die Temperatur vom Messungsbeginn an wirklich konstant war. Die Endwinkel wurden für jeden Versuch besonders bestimmt. Die Ausrechnung erfolgte mit Hilfe der von Ostwald angegebenen Tabelle[2]).

Zur Konservierung der Stammzuckerlösungen empfiehlt Ostwald Campherzusatz. Wir erzielten ebenso gute Erfolge durch Eintragen einer reduzierten und entfetteten Kupferspirale oder blanken Silbers.

Die befriedigende Konstanz und Reproduzierbarkeit der so ermittelten Werte, auch der schnellsten gemessenen Reaktionen, zeigt die Tabelle 1, die die Ergebnisse zweier Versuchsreihen mit 4 norm. Bromwasserstoffsäure wiedergibt. Unter t finden sich die Zeiten in Minuten, zu denen eine Veränderung des Winkels gegenüber der ersten Ablesung um den unter w vermerkten Betrag festgestellt wurde. Die Logarithmen des Quotienten $\frac{a}{a-x}$ sind in der dritten Kolumne verzeichnet; ihre Division durch die Zeiten ergibt die Werte der letzten Rubrik, d. h. die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion.

[1]) Diese Versuche wurden, da das chemische Laboratorium damals nicht im Besitze eines geeigneten Apparates war, im hiesigen Laboratorium für physiologische Chemie ausgeführt. Dem Direktor dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. Thomas sagen wir auch an dieser Stelle für seine Erlaubnis hierzu unseren besten Dank.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 406 (1883).

Tabelle 1.
Rohrzuckerinversionen mit 4 norm. Bromwasserstoffsäure.

t	w	$\log \frac{a}{a-x}$	R	t	w	$\log \frac{a}{a-x}$	R
0·93	2·67	1494	0·161	0·51	1·54	0849	0·17
1·38	3·65	2204	0·159	1·16	2·94	1798	0·155
1·76	4·55	2925	0·166	1·71	4·13	2815	0·165
2·43	5·55	4040	0·166	2·71	5·62	4540	0·167
3·0	6·12	4776	0·159	3·58	6·51	6038	0·168
4·98	7·84	8356	0·167	4·63	7·15	7570	0·164
7·3	8·62	12147	0·166	6·81	7·95	10809	0·159
∞	9·18			11·61	8·56	19208	0·165
				∞	8·67		

Von allen übrigen Messungen sollen der Platzersparnis halber nur die Mittelwerte verzeichnet werden. Die vollständigen Daten der Versuche sind in der Dissertation des einen von uns[1]) niedergelegt.

Fig. 1.

Auf Tabelle 2 sind neben den Namen der Säuren in Spalte 2 ihre Konzentrationen in den zu invertierenden Lösungen angegeben, in Spalte 3 die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen, in Spalte 4

[1]) A. Weissberger, Leipzig 1923.

Tabelle 2.

Säure	Konz.	$R \cdot 10^3$	Ä. W. $\cdot 10^3$	$\frac{\text{Ä. W.}}{0.0031}$	$R_m \cdot 10^3$
1	2	3	4	5	6
JH	1	8·1	8·1	2·6	271
ClO_4H	4	207	51·75	16·63	103
	2	28·3	14·15	4·55	39
	1	7·1	7·1	2·28	24
	0·5	2·54	5·08	1·63	18
BrH	4	164	41	13·18	76
	2	23·5	11·75	3·78	30
	1	6·83	6·83	2·19	22
	0·5[1]	2·34	4·67	1·5	14
$C_6H_5SO_3H$ . . .	2	21·6	10·8	3·47	—
	1	6·1	6·1	1·96	—
	0·5[1]	2·28	4·56	1·47	—
ClH	4	98	24·5	7·37	44
	2	17·9	8·95	2·88	21
	1	5·73	5·73	1·84	16
	0·5	2·17	4·34	1·39	12
	0·5[1]	2·12	4·24	1·36	—
NO_3H	6·95	329	47·3	15·2	68
	4	68·2	17·05	5·48	31
	2	16·4	8·02	2·64	19
	1	5·83	5·83	1·88	17
	0·5[1]	2·19	4·38	1·57	11
CCl_3CO_2H . . .	4	12·6	3·15	1·01	—
	2	6·3	3·15	1·01	—
	0·5[1]	1·647	3·29	1·06	—
CH_2ClCO_2H . .	4	0·455	0·114	0·366	0·084
	2	0·272	0·136	0·438	0·066
	1	0·164	0·164	0·528	0·035
	0·5[1]	0·106	0·212	8·682	—
HCO_2H	4	0·192	0·048	0·0154	0·023
	2	0·098	0·049	0·0157	0·016
	1	0·059	0·059	0·0189	0·015
	0·5	0·033	0·066	0·0212	—
CH_3CO_2H. . . .	4	0·037	0·009	0·0029	0·0055
	0·5	0·01	0·02	0·0064	—
$^1/_2\ SO_4H_2$	7·43	111	14·92	4·8	—
	4	22·7	5·675	1·82	—
	2	6·87	3·435	1·10	—
	1	2·65	2·65	0·853	—
	0·5[1]	1·05	2·1	0·675	—

[1]) Übernommen von W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie **29**, 385 (1884).

deren Quotienten mit den Konzentrationen, d. h. die Geschwindigkeitskoeffizienten bezogen auf ein Äquivalent Säure, die Äquivalent-Wirksamkeiten[1]) (Ä. W.) der Säuren. Die weiteren Rubriken werden später erklärt. Die Säuren sind nach steigenden Inversionskoeffizienten ihrer 1 norm. Lösungen geordnet.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der starken Säuren bis zur Salpetersäure steigen mit wachsenden Konzentrationen bedeutend und zwar um so mehr, je wirksamer die gleichkonzentrierten, etwa die 1 norm. Lösungen sind. Dass jene dabei weit stärker wachsen als die Konzentrationen, zeigen die Werte der Ä.W. in Reihe 3.

Die beigegebene Tafel, auf der die Ä.W. für einige Säuren in Abhängigkeit von den Konzentrationen aufgetragen sind, stellt diese Verhältnisse noch übersichtlicher dar.

Während die Ä.W. der starken Säuren in grossen Verdünnungen (etwa 0·001 norm.) wie bekannt gleich sind, divergieren sie in höheren Konzentrationen auch untereinander immer mehr, so dass die 0·5 norm. Lösungen zum Teil bereits merkliche Unterschiede zeigen. Für die 1 norm. Lösungen der starken Säuren ergibt eine Ordnung nach der Grösse der von uns gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten die Reihenfolge: HJ, $HClO_4$, HBr, $C_6H_5SO_3H$, HCl und HNO_3. Die letzten beiden reagieren in 1 norm. Lösungen noch nicht verschieden.

Jodwasserstoffsäure konnte bei höherer Konzentration als 1 norm. nicht untersucht werden, weil ihre konzentrierteren Lösungen den Zucker unter Abscheidung von Jod reduzieren. So bleibt praktisch die Perchlorsäure die wirksamste Säure, denn ihre Ä.W. übertreffen in höheren Konzentrationen die der 1 norm. Jodwasserstoffsäure noch vielfach. Ihr zunächst kommt die Bromwasserstoffsäure. Auf sie folgt die Benzolsulfonsäure, die allerdings wegen ihres grossen Molekularvolumens nur bis zu 2 norm. Lösungen gemessen werden konnte und auch in diesen nur, indem 13·88 cm³ einer 21·6 %igen Zuckerlösung zu 16·12 cm³ einer 3·72 norm. Säurelösung gegeben wurden, damit beim Mischen eine 2 norm. Benzolsulfonsäurelösung mit 10 % Rohrzuckergehalt entstand.

Die Chlorwasserstoffsäure, deren Inversionskoeffizienten in 1 norm. Lösung denen der Salpetersäure praktisch gleich sind, und sich auch in 2 norm. Lösung von den entsprechenden nur wenig unterscheiden, ist in 4 norm. Lösung bereits bedeutend wirksamer als die Salpetersäure. Die Tendenz der Salpetersäure, auch in Gegenwart von

[1]) Dieser Ausdruck ist dem früher gebrauchten „Äquivalentaktivität" vorzuziehen, weil allgemein unter Aktivität die thermodynamische Konzentration verstanden wird.

Wasser, eine nicht durch Salzbildung hydratisierte Form zu erhalten[1]), hängt vermutlich hiermit zusammen (siehe unten).

Der Salpetersäure folgt in weitem Abstand die Trichloressigsäure. Ihr Verhalten ist deshalb bemerkenswert, weil ihre Ä.W. innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches von 0·5 bis 4 norm. konstant bleibt, sich also als unabhängig von der Verdünnung erweist und dem Grenzwerte, dem die starken Säuren bei grosser Verdünnung zustreben, gleich ist.

Dieser Grenzwert, also im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie die Wirksamkeit eines Äquivalentes *H*-Ionen, ergibt sich aus Messungen von W. Ostwald und von W. Palmaer zu 0·0031.

Nach Ostwald[2]) ist die Äquivalentwirksamkeit der 0·01norm. Salzsäure 0·003128. Das Verhältnis der Ä.W. zur *H*-Ionenkonzentration sinkt aber bei 48·18° bei dieser Säure nach W. Palmaer noch um etwa 1%. Reduziert man den Ostwaldschen Wert um diesen Betrag, so erhält man 0·0031 und den gleichen Wert (0·003114) durch Umrechnung des Wertes von Palmaer auf 25° mit Hilfe der Formel von van 't Hoff.

Für die übrigen Carbonsäuren gilt im Gegensatz zu den starken Säuren auch in höheren Konzentrationen dasselbe, was für grosse und mittlere Verdünnungen schon längst bekannt ist: ihre Ä.W. wachsen mit der Verdünnung. Eine Extrapolation ihrer Werte lässt vermuten, dass sie bei unendlicher Verdünnung dem gleichen Grenzwerte wie die starken Säuren zustreben.

Dieser Grenzwert der Ä.W. der Säuren bzw. die konstante Ä.W. der Trichloressigsäure kann als Bezugswert für die Beurteilung der Wirksamkeit der Säuren bei der Rohrzuckerinversion dienen, wie das die Spalte 5 der Tabelle 2 zeigt. Die Säuren, die in ihr Werte über 1 aufweisen, deren Wirksamkeit mit wachsender Verdünnung sich also verringert, könnte man in diesem Sinne als starke und die übrigen Säuren, deren Wirksamkeit mit wachsender Verdünnung ansteigt, als schwache bezeichnen.

Eine ähnliche wie die charakterisierte Stellung nimmt die Trichloressigsäure auch gegenüber der Neutralsalzwirkung ein, da sie sich hierbei ebenfalls als nahezu indifferent[3]) erweist, während die oben als stark bezeichneten Säuren durch ihre Neutralsalze noch „stärker" und die übrigen Säuren noch „schwächer" werden.

Es ist nun zu untersuchen, wie diese Ergebnisse mit den Anschauungen der verschiedenen Lösungstheorien in Übereinstimmung zu bringen sind.

---

[1]) K. Schaefer, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **97**, 285 (1916).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 313 (1885).

[3]) Spohr, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 32 (1885); **33**, 265 (1886).

Dass die Ä.W. starker Säuren nicht symbat, geschweige denn proportional zu den H-Ionenkonzentrationen im Sinne der klassischen Dissoziationstheorie verlaufen, ist schon früher betont[1]) worden und wird hier nur besonders eindringlich bestätigt. Es war aber weiter festzustellen, ob etwa eine für dieselbe Säure konstante Wirksamkeit der undissoziierten Moleküle, wie sie H. Goldschmidt u. a.[2]) vermuteten, vorläge. Die Berechnung mit Hilfe der von Goldschmidt angegebenen Formel ergibt die Werte der Reihe 6 in Tabelle 2. Sie bestätigen die von Goldschmidt in einer neueren Arbeit[3]) über Leitfähigkeit und katalytische Wirkung in alkoholischen Lösungen selbst vorgenommene Berichtigung seiner früheren Annahme für die wässerigen Lösungen.

Aber auch die von Arrhenius und seinen Schülern entwickelten Auffassungen[4]) führen nicht zu einer plausiblen Erklärung der extrakatalytischen Wirkung der starken Säuren, vor allem wegen der Annahme einer aktiven Form der Saccharose, deren relative Konzentration durch die Wirkung von H-Ionen und Anionen erhöht werden soll. Müsste man doch auf Grund dieser Ansichten auch für ganz andere Substrate von Säurekatalysen, z. B. die Ester, Cyanamid[5]) usw. eine solche aktive Form mit Bildungsbedingungen, die denen des aktiven Rohrzuckers gleichen, annehmen.

Grube und Schmid[6]) zerlegen die katalytische Wirksamkeit der Säuren bei der Cyanamidkatalyse in eine eigentliche Säure- und eine Neutralsalzwirkung, die sich bei dieser Reaktion mit guter Übereinstimmung als eine Exponentialfunktion der Säurekonzentration darstellen lässt. Eine anschauliche Erklärung der katalytischen Wirkung der Säuren für wässerige und andere Lösungen und für die extrakatalytischen Effekte fehlt aber noch und dürfte unseres Erachtens nur auf Grund bestimmter Annahmen über die Solvatation zu geben sein.

Die Resultate unserer Messungen sind am einfachsten zu deuten auf Grund der chemischen Auffassung, dass das Wasser sich gegenüber Säuren als eine schwache Base verhält, deren additive Salzbildung mit

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Auflage, S. 637.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 627 (1910); **81**, 30 (1912); Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 684 (1911); Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 535 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **114**, 21 (1925).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889); **28**, 327 (1899); **98**, 260 (1921).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 19 (1926).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **119**, 19 (1926).

Säuren aber nicht bei den einfachsten Hydroxoniumsalzen von der Form $[H_3O]X$ stehen bleibt, sondern mit mehr Wasser zu höher komplexen, wasserreicheren Salzen fortschreitet, in denen die Säure mit wachsender Zahl der Wassermoleküle immer fester gebunden wird. Fügt man zu einer solchen wässerigen Säurelösung einen zweiten Stoff, der mit der Säure Salze bilden kann, so tritt dieser mit dem Wasser in Konkurrenz um die Säure. Je stabiler die komplexen Hydroxoniumsalze sind, um so geringer wird die Salzbildung mit dem zweiten Stoffe sein. Hängt von ihr eine beobachtbare Reaktion dieser Substanz ab, handelt es sich also um eine Farbsalzbildung (bei Indikatoren) oder tritt eine Umsetzung dieses Salzes ein (bei Katalysen), so kann durch die Messung dieser Reaktionen die für die Salzbildung mit dem zweiten Stoff noch verfügbare Energie der Säure ermittelt werden.

Ob sich die Substrat-Säureverbindung bei den Katalysen mit messbarer Geschwindigkeit oder im Sinne von *Marcellin*[1]) und von *Brönstedt*[2]) unendlich rasch umsetzt, ist eine sekundäre Frage.

Die Stabilität der komplexen Hydroxoniumsalze hängt aber nicht nur von der Konzentration des Wassers ab, sondern ebenso von der für die *einzelnen Säuren* spezifischen Energie, mit der sie sich unter Salzbildung an Anhydrobasen anlagern. Die Verschiedenheit der konzentrierten wässerigen Säuren und der Lösungen in indifferenten Solventien (siehe unten) wird demzufolge durch Verdünnung mit Wasser nivelliert, weil die reaktionsfähigsten Säuren *auch mit Wasser* am energischsten reagieren und die stabilsten Komplexe bilden.

Bei den schwachen Säuren liegen die Verhältnisse komplizierter. Während bei den starken Säuren bereits mit einem oder wenigen Molekülen Wasser alle Säuremoleküle in Hydroxoniumsalze übergehen, und durch weiteren Wasserzusatz nur noch die stabileren reaktionsträgeren Hydrate gebildet werden, bleibt bei den schwachen Säuren auch in wässerigen Lösungen eine homöopolare, also esterartig gebaute, *katalytisch nicht wirksame Form* erhalten, die von dem Einen von uns „Pseudosäure" genannt wurde und die mit dem undissoziierten Molekül der klassischen Dissoziationstheorie identisch ist. Zwischen ihr und dem durch *Salzbildung mit dem Wasser* aus ihr hervorgehenden heteropolar gebauten Hydroxoniumsalz, das früher „echte Säure" genannt worden ist, besteht ein Gleichgewicht, auf das *Wilhelm Ostwald* in seinem Verdünnungsgesetz das Massenwirkungsgesetz anwenden konnte.

[1]) Ann. de Physique **3** (9), 120 (1915).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 173, 206 (1922).

Die Konstanz der Ä.W. der Trichloressigsäure ist so zu verstehen, dass sich die Bildung des aktiven Hydroxoniumsalzes und seine Schwächung durch das Wasser gerade kompensieren.

Mit der entwickelten Auffassung des Zusammenhangs von Verdünnung und Wirksamkeit der starken Säuren stehen die quantitativen Ableitungen der modernen Dissoziationstheorie in gutem Einklang; während die klassische Annahme eines Gleichgewichts zwischen Ionen und Molekülen mit ihr nicht übereinstimmt. Es ist aber zu bemerken, dass die für die Salze begründete Anschauung, nach der, da in ihren Kristallen bereits Ionen vorliegen, auch in ihren Lösungen nur diese existieren, für die Säuren deshalb nicht zutrifft, weil ihre Kristalle nicht von Ionen, sondern von Molekülgittern[1]) gebildet werden, und erst ihre Hydroxoniumsalze Ionengitter haben.

Die starken Säuren bilden diese Hydroxoniumsalze sehr leicht, die Perchlorsäure z. B. schon mit einem Molekül Wasser, quantitativ das Hydroxoniumsalz $[H_3O]ClO_4$ [2]), sie werden also leicht ionisiert (siehe unten). Die schwachen Säuren hingegen haben eine grosse Tendenz, ihre homöopolaren Moleküle zu erhalten. Die Frage aber, ob die durch Hydroxoniumsalzbildung ionisierten Säuren mehr oder weniger dissoziiert sind, d. h., ob die Hydroxoniumionen und die Anionen mehr oder weniger frei voneinander, oder durch elektrostatische Anziehung aneinandergekuppelt sind, wird durch die Theorie Bjerrums gelöst.

Allgemein möchten wir bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die gleichwertige Anwendung des Begriffes Dissoziation sowohl auf das — das Verhalten der schwachen Säuren bestimmende — Gleichgewicht zwischen homöopolarer und durch Hydroxoniumsalzbildung ionisierter Form, als auch auf die energetischen Zustände der Ionen in der Lösung unseres Erachtens sehr verwirrend gewirkt hat und dass deshalb die Begriffe Ionisation und Dissoziation, wofür auch Bjerrum[3]) eintritt, scharf zu trennen sind. Der Begriff eines Ionisationsgrades könnte, will man ihn anwenden, in Anlehnung an den des Dissoziationsgrades der klassischen Dissoziationstheorie nur als Verhältnis der ionisierten Moleküle zu der Gesamtmenge der Verbindung definiert werden. Der entsprechende Begriff eines Dissoziationsgrades aber wäre durch den Quo-

[1]) Zeitschr. f. Physik **1**, 255, 299 (1920); **2**, 571 (1920); **21**, 168 (1923); **23**, 388 (1924); Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 408 (1920); **27**, 306 (1921); Ber. **53**, **1715** (1920).

[2]) Ann. d. Chemie **440**, 200 (1924).

[3]) Mathematisk-Fysiske Meddelelser **7**, 9; 15, 46 (1926).

tienten $\frac{J_0 - J_v}{J_0}$ definiert, in dem J_0 die elektrostatische Anziehung der Ionen bei der Verdünnung 0, J_v diejenige bei der Verdünnung V ist.

Die entwickelten Ansichten werden bestätigt durch die Untersuchung der Zersetzung des Diazoessigesters durch starke Säuren, vor allem Halogenwasserstoffsäuren. Da der Eine von uns über diese Versuche bereits ausführlich berichtet hat[1]), genügt es, kurz an diese Messungen zu erinnern.

Die Zersetzung des Diazoessigesters in Glykolsäureester und Stickstoff in wässeriger Lösung durch starke Säuren zeigt die gleichen charakteristischen Anomalien wie die Rohrzuckerinversion. In organischen Solventien verläuft unter dem Einfluss starker Säuren aber eine andere Reaktion, bei der der Diazoessigester — ebenfalls unter Stickstoffabgabe — die betreffenden Säuren anlagert, so dass auch in der Hydroxylgruppe veresterte Glykolsäureester $CH_2X.CO.OC_2H_5$ entstehen. Diese letztere bimolare Reaktion ist in den verschiedenen Solventien unter den üblichen Bedingungen vergleichbar. Unter der Annahme aber, dass die Geschwindigkeit der Spaltung des Diazoessigesters in wässeriger Lösung wie in organischen Solventien durch die Bildungsgeschwindigkeit von Diazoniumsalzen, die rasch zerfallen, bestimmt ist, kann man auch die Geschwindigkeitskoeffizienten der monomolekularen Reaktionen in Wasser mit denen der bimolekularen Reaktionen in organischen Solventien vergleichen, sofern nur Ester und Säure bei diesen Reaktionen stets in gleichen Äquivalenten angewandt werden.

Allgemein haben diese Messungen, vor allem in organischen Lösungsmitteln, nicht die Genauigkeit derjenigen von Rohrzuckerinversionen und zwar schon deswegen nicht, weil die Volumina der Lösungen, aus denen sich der Stickstoff entwickelt, im umgekehrten Verhältnis zu den Konzentrationen der Säuren variieren und Stickstoff in diesen Solventien nicht unbeträchtlich löslich ist und in ihnen starke Übersättigungen zeigt. Deshalb können hier nur aus grossen Differenzen der Geschwindigkeitskoeffizienten sichere Schlüsse gezogen werden.

Die Mittelwerte einer Anzahl der beobachteten Geschwindigkeitskoeffizienten und der Ä.W. zeigen die folgenden Tabellen.

Nach diesen Ergebnissen sind die Ä.W. von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff in Lösungen der Halogenderivate gesättigter Kohlenwasserstoffe ausserordentlich viel grösser als in Wasser und praktisch unabhängig von der Verdünnung. Dabei erweist sich Bromwasserstoff als wesentlich wirksamer als Chlorwasserstoff.

---

[1]) Ber. **58**, 612 (1925).

Tabelle 3. **Diazokonstanten** (R_{N_2}) **und Äquivalent-Wirksamkeiten** (R_{N_2} : norm.) **von** HCl **und** HBr **in Wasser bei 0°.**

Normalitäten (norm.)	0·01	0·02	0·1
R_{N_2} für HCl	0·02	0·04	0·32
R_{N_2} für HBr	—	0·054	0·37
R_{N_2} : norm. für HCl	2	2	3·2
R_{N_2} : norm. für HBr	—	2·7	3·7

Tabelle 4. **Diazokonstanten und Äquivalent-Wirksamkeiten von** HCl **und** HBr **in sauerstofffreien Lösungsmitteln.**

	HCl bei 0°			HBr bei 0°	
	0·01 norm.	0·02 norm.	0·1 norm.	0·01 norm.	0·02 norm.
R_{N_2} in $C_2H_2Cl_4$	1·6	3	> 12	2·5	6
R_{N_2} in C_7H_8	0·022	0·28	2·7	—	—
R_{N_2} : norm. in $C_2H_2Cl_4$	160	150	> 120	250	300
R_{N_2} : norm. in C_7H_8	2·2	14	27	—	—

Tabellle 5. **Diazokonstanten und Äquivalent-Wirksamkeiten in Äther bei 0°.**

	0·1 norm.	0·02 norm.	0·01 norm.
R_{N_2} für HBr	—	3·6	2·2
R_{N_2} für HCl	0·105	—	0·00016
R_{N_2} für HNO_3	0·00014[1]	—	—
R_{N_2} : norm. für HBr	—	180	220
R_{N_2} : norm. für HCl	1·05	—	0·016
R_{N_2} : norm. für HNO_3	0·0014[1]	—	—

Diese Lösungsmittel sind danach wirklich indifferent. Die Säuren scheinen in ihnen nur physikalisch gelöst und in einem dem gasförmigen sehr ähnlichen Zustande zu sein. Allein schon Toluol vermindert im Unterschied zu Acetylentetrachlorid die Wirksamkeit des Chlorwasserstoffes erheblich und um so mehr, je verdünnter die Lösungen sind. Dementsprechend hat Kablukoff[2]) bereits Additionsprodukte von Chlorwasserstoff an Benzol gefunden und J. Piccard[3]) sogar solche an Äthylen nachgewiesen. Diese Messungen bestätigen also durchaus die oben dargelegte Auffassung vom Zusammenhange der

[1]) Diss. Gutjahr, Leipzig 1921, gemessen bei 17°.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 430 (1887).
[3]) Helv. **4**, 415 (1921).

Wirksamkeit der Säuren mit den Konzentrationen und den Lösungsmitteln, in denen sie sich befinden. Die in indifferenten Lösungsmitteln verschieden starken Säuren reagieren auch in konzentrierten wässerigen Säurelösungen im gleichen Sinne verschieden.

In welchem Masse die Wirksamkeit von Säuren durch die Bildung von Solvaten verändert wird, zeigen neben den Versuchen in wässerigen Lösungen vor allem die in Äther (Tabelle 5). Es ist auffallend, dass Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff sich in Äther noch wesentlich mehr als in indifferenten Lösungsmitteln unterscheiden. Während Bromwasserstoff in ätherischer Lösung sehr reaktionsfähig ist, sind Chlorwasserstoff und Salpetersäure in 0·1 norm. ätherischer Lösung sehr wenig wirksam und werden bei grösserer Verdünnung fast völlig inaktiv. Wir vermuten, dass die Existenz von katalytisch nicht wirksamen Molekülverbindungen der Salpetersäure und des Chlorwasserstoffs (siehe S. 259) mit dem Äther, die durch überschüssigen Äther stabilisiert werden, die Inaktivität der beiden Säuren bedingt, während der Bromwasserstoff ein von uns durch seine Extinktion charakterisiertes Diäthyloxoniumsalz [1]) bildet, das, wohl infolge der mangelnden Tendenz des Äthers sich zu assoziieren, durch überschüssigen Äther nicht weiter solvatisiert wird.

Der grosse Unterschied zwischen den Lösungen von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff wird durch Versuche mit Indikatoren bestätigt; denn gegenüber *p*-Dimethylaminoazobenzol erweist sich noch eine 0·02 norm. HCl als weniger wirksam als eine 0·0072 norm. HBr.

[1]) Ber. **58**, 621 (1925).

Darstellung und einige chemische Eigenschaften des Rheniums[1].

Von

Ida und Walter Noddack.

(Eingegangen am 20. 1. 27.)

Das Problem der Ekamangane hat seit der Aufstellung des periodischen Systems (1869) viele Forscher beschäftigt, da das Fehlen von zwei Elementen unter dem Mangan eine besonders auffallende Lücke des Systems war, die immer aufs neue zu Untersuchungen und zu Spekulationen anregte. Die Zahl derartiger Arbeiten verminderte sich erst, als man erkannte, dass weder chemische noch physikalische Methoden irgendeinen Anhalt für das Vorhandensein der Ekamangane lieferten. An die Stelle des Suchens nach diesen Elementen traten Betrachtungen, die ihre Nichtexistenz auf der Erdoberfläche zeigen sollten.

Im Juni 1925 veröffentlichten wir gemeinsam mit O. Berg Untersuchungen[2], die zum Nachweis der Ekamangane geführt hatten. Wir gaben eine eingehende Prognose der chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Elemente mit den Atomnummern 43 und 75. Wir nahmen an, dass sie als ungeradzahlige Nachbarn der seltenen geradzahligen Elemente Ruthenium und Osmium noch erheblich seltener sind als diese, und dass ihre Seltenheit der Grund dafür war, dass man bisher weder chemische noch röntgenspektroskopische Hinweise für die Existenz der Ekamangane gefunden hatte. Auf Grund unserer Prognose arbeiteten wir ein Anreicherungsverfahren aus, das wir, jeweilig entsprechend variiert, auf eine grosse Anzahl von Mineralien anwandten. Dabei erhielten wir zunächst aus einem Platinerz einen Anflug von einem bisher unbekannten flüchtigen Oxyd, das wir als ein Oxyd des Elements 75 ansprachen. Weiterhin gewannen wir durch systematische Anreicherung aus verschiedenen Erdenmineralien, wie z. B. Columbit und Gadolinit, Präparate, in denen sich röntgenspektroskopisch mit Sicherheit die Gegenwart der beiden Elemente 43 und 75

[1] Vorgetragen von W. Noddack in der D. Chem. Ges. am 17. Januar 1927.

[2] Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. vom 11. Juni 1925; Naturwiss. **13**, 567 (1925).

feststellen liess. Für diese neuen Elemente schlugen wir die Namen Masurium (*Ma*) und Rhenium (*Re*) vor.

Etwa $^1/_2$ Jahr nach unserer Veröffentlichung meldeten sich verschiedene Forscher, die das Element 75, zum Teil in reichlicher Menge, im Mangan entdeckt haben wollten. Seitdem ist wieder eine grössere Anzahl von Arbeiten über die Ekamangane erschienen. Alle uns bekannt gewordenen Untersuchungen haben wir eingehend an anderer Stelle[3]) behandelt, so dass es sich erübrigt, hier nochmals darauf zurückzukommen.

Wir haben uns in letzter Zeit hauptsächlich mit dem Rhenium beschäftigt, unter vorläufiger Zurückstellung des Masuriums, da unsere früheren Angaben über das Rhenium von mancher Seite bezweifelt wurden, während keiner der anderen Forscher über das Masurium gearbeitet hat. Bei der Aufarbeitung der Mineralien wurde wieder die Röntgenspektroskopie als analytisches Hilfsmittel in weitem Umfange benutzt. Diese Aufnahmen wurden von den Herren Dr. Berg und Dr. Beuthe ausgeführt.

A. Geochemie des Rheniums.

In unseren ersten Arbeiten über die Ekamangane teilten wir eine Prognose ihrer chemischen Eigenschaften mit. Der Glaube an die Richtigkeit dieser Prognose, die auf der Stetigkeit der Veränderung chemischer Eigenschaften von Element zu Element im periodischen System basierte, war es, der uns trotz zahlreicher anfänglicher Misserfolge stets zu neuen Untersuchungen ermutigte und schliesslich zur Entdeckung der beiden Elemente führte. Ein wichtiger Teil dieser Prognose betraf das geochemische Verhalten der Ekamangane. Da sie vor den unedelsten Vertretern der Platingruppe stehen, dem Ruthenium und Osmium, die ja beide — wenn auch in geringer Konzentration — im gediegenen Platinerz enthalten sind, musste man annehmen, dass auch die Ekamangane Bestandteile dieses Erzes sein würden[1]). Für ihren Eintritt in das Platinerz bei der Abkühlung der Erde dürften die folgenden Gesichtspunkte massgebend gewesen sein.

Die Abscheidung des gediegenen Platins mit seinen Begleitern erfolgte aus dem flüssigen Magma bei Temperaturen zwischen 2000 und

---

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie, erscheint demnächst. Vgl. auch unsere Artikel in: Die Metallbörse **16**, 2129 und 2633 (1926) und Continental Metallurgical und Chemical Engineering **1**, 109 (1926).

[1]) Vgl. auch die Voraussage von V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze II, Videnskap. Skr. I, Nr. 4, S. 21, 1924.

1500° C. Diesem Spielraum der Abscheidungstemperatur dürften die Unterschiede in dem Aufbau einzelner Platinerze entsprechen. Bei diesen Temperaturen waren die Oxyde von *Ru* und *Os* zum grossen Teil dissoziiert, weniger die der unedleren Ekamangane, d. h. von den Ekamanganen wird ein kleinerer Bruchteil in das gediegene Platinerz gegangen sein als von *Ru* und *Os*. Dass die ersteren als ungeradzahlige Elemente in der Erdrinde etwa zehnmal seltener sein werden als *Ru* und *Os*, bedingt einen noch grösseren Unterschied im Gehalt des Platinerzes an *Ma* und *Re* einerseits, *Ru* und *Os* andererseits. Wir errechneten eine wahrscheinliche Konzentration von etwa 10^{-4} für die Ekamangane im Platinerz. Diese Gehaltsschätzung dürfte in Wirklichkeit nur für die bei den höchsten Temperaturen abgeschiedenen Platinerze zutreffen; denn mit sinkender Temperatur musste auch der Dissoziationsdruck der Ekamanganoxyde stark abnehmen und so ein immer geringerer Teil der Ekamangane in das sich ausscheidende Platinerz eintreten.

Da wir nur sehr wenige Platinerze, und diese nur in kleinen Mengen, beschaffen konnten, mussten wir bisher eine systematische Untersuchung dieser Frage zurückstellen und uns für unsere weiteren Untersuchungen dem oxydischen Anteil des Ekamanganvorkommens zuwenden.

Betrachten wir die Verhältnisse beim Rhenium. Bei den Temperaturen, bei denen das Magma der Erdkruste allmählich erstarrte und häufig eine weitgehende Fraktionierung seiner Bestandteile eintrat, wird das Rhenium als Oxyd vorgelegen haben, zum Teil als Re_2O_7, zum Teil als ReO_3 und als Re_2O_5. Diese drei Oxyde haben Säurecharakter, und zwar wird Re_2O_7, seiner Stellung zwischen dem schwach sauren WO_3 und dem nahezu neutralen OsO_4 gemäss, eine sehr schwache Säure sein. ReO_3 wird sich in seiner Acidität eng an WO_3 anschliessen und das vielleicht vorhandene Re_2O_5 ein Analogon zu Ta_2O_5 sein. Bei der Abscheidung der Erdenmineralien wird Re_2O_5 aus Gründen der Isomorphie in das Gitter der Tantalite und Niobite eingetreten sein, allerdings in einer seiner geringen absoluten Konzentration in der Erdrinde entsprechenden Verdünnung, noch vermindert durch den Umstand, dass die Säure $H_2Re_2O_6$ wahrscheinlich schwächer ist als $H_2Ta_2O_6$. Der als ReO_3 vorhandene Anteil wird in die Wolframate und Molybdate eingegangen sein, ebenfalls nur in sehr kleiner Konzentration. Für Re_2O_7 existiert keine isomorphe, bei hohen Temperaturen beständige Verbindung, in deren Kristallgitter es aufgenommen werden könnte. Es wird daher bis gegen Ende der Erstarrungsvorgänge im

Magma gelöst geblieben sein und sich so in den Restkristallisationen angereichert haben.

Wir können zur Zeit noch nicht genau übersehen, welches die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den einzelnen Rheniumoxyden bei hohen Temperaturen sind. Ihre geringe absolute Konzentration in der Erdkruste, die Schwäche der Acidität von Re_2O_7 und Re_2O_5 und das Fehlen einer Isomorphie von Re_2O_7 mit anderen hitzebeständigen Verbindungen haben sicherlich gemeinsam dazu beigetragen, dass das *Re* in den Endkristallisationen angereichert wurde. In diesen wird es sich wahrscheinlich teilweise als Vertreter von *Mo* und *W* in Form von schwerlöslichem $X^{II}ReO_4$ (z. B. $CuReO_4$), teilweise als Vertreter von *Nb* und *Ta* als $X^{II}(ReO_3)_2$ finden.

Zur Zeit unserer ersten Veröffentlichungen waren wir nicht in der Lage, derartige theoretische Betrachtungen an den natürlichen Mineralvorkommen zu prüfen, da wir die Mineralien stets nur in geringer Menge und ohne genaue Kenntnis ihrer Fundorte beziehen konnten. Erst im Oktober vorigen Jahres wurden wir durch einen grösseren Geldbetrag, den uns die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung stellte, in die Lage versetzt, systematische Untersuchungen in Südnorwegen anzustellen. Als vorläufiges Resultat dieser Untersuchungen sind die in Tabelle 1 (S. 268) wiedergegebenen Befunde und die Reindarstellung von 2 mg Rhenium anzusehen.

Spalte 1 enthält die Namen der untersuchten Mineralien, Spalte 2 die Anzahl der von jeder Art untersuchten verschiedenen Vorkommen, Spalte 3 die ungefähre Zusammensetzung (nur Hauptbestandteile) der Mineralien, Spalte 4 ihren Rheniumgehalt. Man erkennt, dass der experimentelle Befund unsere theoretischen Betrachtungen über die Anreicherung des Rheniums in den Endkristallisationen stützt. Die älteren Termineralien[1]) enthalten das *Re* in weit geringerer Menge, bisweilen liess sich überhaupt kein *Re* in ihnen nachweisen. Columbit und Tantalit haben regelmässig einen allerdings sehr geringen *Re*-Gehalt. Der Gadolinit mit seinem grossen Variationsbereich an Erden enthält meist mehr *Re* (im allgemeinen bis $4 \cdot 10^{-7}$). Noch mehr *Re* weist der später auskristallisierte Alvit auf. An erster Stelle steht nach unseren bisherigen Kenntnissen ein Gadolinit mit $11 \cdot 10^{-7}$ *Re*, der mit einer ausserordentlich hohen Konzentration an *Er* und *Yb* den Typus der Endkristallisation darstellt.

---

[1]) Wegen der Verteilung der Erdmetalle in den Erdenmineralien vgl. V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze III, Videnskap. Skr. I, Nr. 5, 1924.

Tabelle 1. Rheniumgehalt einiger Erdenmineralien.

Mineral	Anzahl	Zusammensetzung	Rheniumgehalt
Gadolinit	1	$(Fe, Be)_2(Y_2)Si_2O_{10}$	$11 \cdot 10^{-7}$
Alvit	1	$(Zr, Hf)SiO_4$	$5 \cdot 10^{-7}$
Gadolinit	30	$(Fe, Be)_2(Y_2)Si_2O_{10}$	$0-4 \cdot 10^{-7}$
Columbit	8	$(Fe, Mn)[(Nb, Ta)O_3]_2$	$2 \cdot 10^{-7}$
Tantalit[1]	1	$(Fe, Mn)[(Ta, Nb)O_3]_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
Orangit[2]	1	$ThSiO_4$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Zirkon	2	$ZrSiO_4$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Malakon	1		
Euxenit	1	$[R(Nb, Ta)O_3 \cdot R_2TiO_3]$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Blomstrandin	1	$R = \frac{(Y, Ce)}{3} \frac{Ca, Fe, ThO, UO}{2}$	
Fergusonit	1	$Y(Nb, Ta)O_4$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Risörit	1	$Y(Nb, Ta)O_4 \cdot Y_2(TiO_3)_3$	
Samarskit	1	$R_4(Nb, Ta)_2O_7$ | R wie oben	—
Monazit	1	$CePO_4$	—
Orthit	1	$AlOHCa_2(Al, FeCe)_2(SiO_4)_3$	—

Nähere Daten über die einzelnen Mineralien werden wir bekanntgeben, sobald alle aus Norwegen mitgebrachten Mineralien untersucht sind.

B. Die Anreicherungsverfahren.

Der Weg zur Anreicherung und Isolierung des Rheniums war durch die Prognose seiner chemischen Eigenschaften vorgezeichnet[3]. Das Rhenium konnte durch die Löslichkeit seiner höheren Oxyde in Mineralsäuren weitgehend von denjenigen Metalloxyden getrennt werden, die in HCl, HNO_3 und H_2SO_4 unlöslich sind. Seine Fähigkeit, wasserlösliche Salze vom Typus $X_2^I ReO_4$ zu bilden, musste eine Abtrennung von allen Elementen gestatten, die nicht imstande sind, stabile wasserlösliche Salze zu bilden. Da wenigstens für die niederen Oxydationsstufen des Re die Existenz von Sulfiden vorauszusehen war, die in verdünnten Säuren unlöslich sind, war auch hierin eine Möglichkeit zur Abtrennung einer Reihe von Elementen gegeben. — Zu beachten war, dass bei der angenommenen enorm geringen Konzentration des Rheniums in den Ausgangssubstanzen gegenüber normalen Konzentrationen viele Reaktionen erheblich modifiziert

[1]) Der Tantalit stammt aus Südafrika vom Steinkopf und ist derselbe, den W. Prandtl vergeblich auf Rhenium untersucht hat.

[2]) Den Orangit (80 g) erhielten wir von Herrn Prof. V. M. Goldschmidt.

[3]) Vgl. J. Tacke, Zeitschr. f. angew. Chemie **38**, 1157 (1925).

sein würden. So konnten z. B. schwerlösliche Verbindungen in Lösung bleiben und leichtlösliche durch Adsorption oder Isomorphie in grössere Fällungen mitgerissen werden. Wir mussten daher, besonders bei den ersten Operationen, einen gewissen Spielraum lassen und häufig dieselbe Operation an Lösung und Niederschlag wiederholen, um sicher zu sein, dass das gesamte Rhenium den gewünschten Weg gegangen war. Erschwerend kam hinzu, dass wir gerade bei den ersten Anreicherungsprozessen, die infolge der grossen Ausgangsmengen umständlich waren, ohne jedes Reagens auf Rhenium nur nach der Prognose arbeiten mussten. Wir hatten nicht einen sicheren Führer, wie es die Strahlung in dem ähnlichen Falle der Radiumdarstellung war.

Aus den meisten Mineralien suchten wir die Gesamtheit derjenigen Elemente zu konzentrieren, die das Rhenium im periodischen System umgeben, d. h. *Mo*, *W*, *Ru* und *Os*, in der Annahme, dass sich dann bei ihnen alles im Mineral vorhandene Rhenium finden würde. Enthielten jedoch die Ausgangsstoffe eines der genannten vier Elemente als Hauptbestandteil, so musste dieses zuerst entfernt werden. Ein solches Vorgehen war erforderlich bei Osmiridium, Molybdän- und Wolframerzen.

Osmiridium wurde alkalisch aufgeschlossen, die Schmelze gelöst, die Lösung angesäuert und OsO_4 bei 100° vorsichtig abdestilliert. Die Restlösung wurde dann nach III. (siehe weiter unten) weiter verarbeitet.

Molybdänerze wurden möglichst im Wasserstoffstrom reduziert, alkalisch aufgeschlossen und nach IV. (siehe unten) behandelt.

Wolframerze wurden ebenfalls alkalisch aufgeschlossen, die Schmelze gelöst, die Lösung heiss angesäuert und von der ausgeschiedenen Wolframsäure abfiltriert. Die Lösung wurde dann nach III. verarbeitet. Da die grosse Menge der ausfallenden Wolframsäure Rheniumoxyde mitreissen konnte, wurden Aufschluss und Fällung mehrere Male wiederholt.

Die meisten Mineralien und Erze enthalten die vier Nachbarelemente des *Re* nur in kleinen, zum Teil verschwindend kleinen Mengen[1]). Wir wandten in allen diesen Fällen einen kombinierten alkalischen und sauren Aufschluss an, je nach der Natur des Minerals zuerst den sauren oder den alkalischen. Die weitere Verarbeitung

[1]) *Ru* und *Os* konnten wir in einer Reihe von Mineralien, z. B. in Grauspiessglanz, Zinkblende, Chromeisenstein, Rutil, Olivin, Serpentin, Gadolinit und Columbit, in Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-7} auffinden. Für *Ti*-Mineralien wurde das Vorkommen von *Ru* von V. M. Goldschmidt vorausgesagt.

musste der Zusammensetzung des einzelnen Minerals jeweils angepasst werden. Als Beispiele solcher Aufarbeitungen seien die des Columbits und die des Gadolinits beschrieben.

1. Columbit.

Feingepulverter Columbit wird (in Mengen von 1 bis 20 kg) mit seinem doppelten Gewicht Ätznatron und 5% Natronsalpeter im Tiegelofen mehrere Stunden geglüht. Die erkaltete Schmelze wird zerschlagen und zur Aufnahme von Feuchtigkeit mehrere Tage an der Luft liegen gelassen, dann mit kaltem Wasser so digeriert, dass eine 5%ige alkalische Lösung entsteht. Diese Lösung wird mit dem Ungelösten zusammen in grosse Standgefässe gefüllt und einige Tage sich selbst überlassen. Hierbei setzt sich der Rückstand gut ab und die überstehende Lösung wird völlig klar. Die Lösung wird nun vorsichtig vom Rückstand abgehebert, letzterer auf einer grossen Nutsche in etwa 2 cm dicker Schicht auf ein Hartfilter ausgebreitet und die gesamte Flüssigkeit durch diesen Niederschlag filtriert. Die Filtration geht ohne Verstopfung des Filters vor sich. Da sich die Erdsäuren in schwach alkalischer Lösung wieder auflösen, wurde nicht mit Wasser, sondern mit 5%iger Natronlauge nachgewaschen. Durch diese Arbeitsweise wurde erreicht, dass möglichst wenig Niob- und Tantalsäure in Lösung ging. Findet beim Auszug der Schmelze starke Erwärmung statt, so lösen sich beträchtliche Mengen der Erdsäuren in Form ihrer Natronsalze, scheiden sich beim Erkalten kolloidal aus, erschweren die Filtration und vermehren unnötig die späteren Sulfidfällungen.

I. Die Aufschlusslösung wird nun, falls sie durch starke Grünfärbung einen beträchtlichen Mangangehalt anzeigt, mit wenig Wasserstoffsuperoxyd versetzt und wieder einige Tage stehen gelassen. Das Mangan scheidet sich als braunes $MnO_2 . H_2O$ aus. Die nachfolgende Filtration wird genau wie die erste vorgenommen. Zur Entfernung der noch in Lösung befindlichen Säuren von *Si*, *Ti*, *Nb* und *Ta* wird die filtrierte Lösung durch Zusatz von Chlorammonlösung 5%ig in bezug auf dieses Salz gemacht, wieder stehen gelassen und dann abfiltriert[1]). Die so vorbehandelte Lösung, die bei 10 kg Columbit etwa 300 Liter beträgt, wird zur Entfernung des Nitrits mit konz. Schwefelsäure schwach angesäuert. Hierbei fällt wieder ein geringer Niederschlag, der hauptsächlich *Ti*, *Pb*, wenig *Si*, *Nb*, *Ta*, *Zr*, *Hf*, aber kein *Re* enthält. In die filtrierte schwach saure Lösung wird Schwefel-

[1]) Die sorgfältige Untersuchung des Manganniederschlags und der mit NH_4Cl gefällten Erdsäuren ergab nie die Anwesenheit des *Re* in diesen Niederschlägen.

wasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Die ausgeschiedenen Sulfide werden abfiltriert, die Lösung wird mit $NH_4OH + (NH_4)_2S_n$ versetzt und mit HCl so weit angesäuert, dass sie etwa 5 % freie HCl enthält. Die hierbei ausfallenden Sulfide werden mit den ersten vereinigt. Ihre Gesamtmasse beträgt nach Abzug des Schwefels (durch Reduktion einer Probe im Wasserstoffstrom bestimmt) etwa 10 g von 10 kg Columbit. Die Zusammensetzung ist etwa folgende:

Sulfid 1 { *Nb* + *Ta* 40 %, *Si* 5 %, *Ti* + *Zr* + *Hf* 5 %, *Fe* + *Co* + *Ni* + *Mn* 10 %, *W* + *Mo* + *Sn* + *V* 30 %, *Cu* + *Pt* + *As* + *Sb* + *Bi* + *Pb* + *Ge* + *Zn* + *Cd* 10 %, in einigen Fällen Spuren von *Ir*, *Ru* und *Os*.

II. Das Sulfid 1 wird mit einem Gemisch von 1 Teil konz. HNO_3 und 2 Teilen konz. HCl übergossen und erwärmt. Die Säuremenge wird so bemessen, dass der Schwefel nur zum Teil zu H_2SO_4 oxydiert wird. Der übrigbleibende freie Schwefel erleichtert die Filtration der Lösung von den ungelösten Erdsäuren und der Wolframsäure. Die heisse Lösung wird durch einen Porzellantiegel mit porösem Boden filtriert und bis zur Entfernung aller HNO_3 erwärmt. Dann werden aus der Lösung wie bei I. die Sulfide gewonnen. Die Masse ist hier nach Reduktion im Wasserstoffstrom etwa 1 g von ungefähr folgender Zusammensetzung:

Sulfid 2 { *V* 15 %, *Mo* 7 %, *W* 3 %, *Pt* 10 %, *Pb* 5 %, *As* 15 %, *Cu* 15 %, *Sn* + *Ge* + *Sb* + *Bi* 20 %, *Co* + *Ni* 5 %, *Nb* + *Ta* + *Ti* 5 %, *Re* 0.2 %.

In dem Sulfid 2 war das *Re* meist deutlich durch die $L\alpha_1$-Linie seines Röntgenspektrums erkennbar[1]).

III. Das Sulfid 2 wird nach der Reduktion im Wasserstoffstrom mit Ätznatron aufgeschlossen, die Schmelze gelöst, die filtrierte Lösung mit NH_4Cl versetzt, filtriert, zum Filtrat konz. H_2SO_4 zugefügt, abermals filtriert. Durch diese drei Operationen bleiben *Co*, *Ni*, *Cu*, *Pt*, *Nb*, *Ta*; *Sn*, *Ge*, *Sb*, *Bi*; *Pb* und *W* fast völlig zurück, ferner ein grosser Teil des *V*, so dass bei der nun folgenden Sulfidfällung der Restlösung (gefällt wie unter I.) ein Präparat von folgender Zusammensetzung erhalten wird:

Sulfid 3. *V* 20 %, *Mo* 70 %, *As* 5 %[2]), *Nb* + *Sn* + *Sb* 3 %, *Re* 2 %.

---

[1]) Wegen der Sicherheit des röntgenspektroskopischen Nachweises der Ekamangane vgl. O. Berg, Zeitschr. f. techn. Physik **6**, 599 (1925).

[2]) Bei der wiederholten Reduktion im Wasserstoffstrom verflüchtigt sich die Hauptmenge des *As*.

Seine Masse beträgt reduziert etwa 0·1 g.

IV. Aus dem Sulfid 3 kann die Reindarstellung des Rheniums auf verschiedene Weise erfolgen. Als besonders gangbar erwies sich bisher der folgende Weg.

Um die Hauptmenge des *Mo* zu entfernen, wird das Sulfid 3 in Königswasser gelöst, die filtrierte Lösung von Salpetersäure befreit, auf eine Säurekonzentration von 5% gebracht und in der Kälte schnell mit H_2S gesättigt. Die Hauptmenge des *Mo* fällt als MoS_3 aus und wird sofort abfiltriert. Von dem Rhenium geht nur ein kleiner Teil in diesen Niederschlag. Das Filtrat wird ammoniakalisch gemacht, mit $(NH_4)_2S_n$ versetzt und mit *HCl* stark angesäuert. Hierbei fällt neben *V* der Rest des *Mo* aus, ferner alles *Re* und *As*, während *Sb* und *Sn* gelöst bleiben[1]). Dieser Sulfidniederschlag beträgt 15 bis 20 mg und ergibt folgende Zusammensetzung nach der Reduktion im Wasserstoffstrom:

Sulfid 4. *V* 85%, *Re* 10%, *Mo* 3%, *As* 2%.

Die endgültige Abtrennung des Rheniums erfolgt durch Erhitzen dieser reduzierten Substanz im Sauerstoffstrom. Hierbei entweicht aus dem entstehenden V_2O_5 das meiste *Re* als weisses Oxyd, daneben sublimieren wenig *Mo* und *As*, während die Hauptmenge des MoO_3 in dem geschmolzenen V_2O_5 gelöst bleibt. Die Sublimate setzen sich getrennt an der Wandung des Rohres ab und können durch Zerschneiden des Rohres einzeln gewonnen werden.

Der Rückstand des unter I. genannten alkalischen Columbitaufschlusses besteht hauptsächlich aus Niobsäure, Tantalsäure und Eisenhydroxyd, er enthält ausserdem *Ti*, *Zr*, *Hf*, *Th*, seltene Erden, *Mn*, *Ni* und *Co*. Da die Möglichkeit bestand, dass sich in diesem Rückstand noch schwerlösliche Rhenate befanden, wurde er in mehreren Fällen mit konzentrierter *HCl* erwärmt, die Lösung von den ungelösten Erdsäuren abfiltriert und aus dem Filtrat nach I. Sulfide gefällt. In der Tat zeigte die weitere Verarbeitung dieser Sulfide nach den unter II. bis IV. angeführten Methoden, dass ein Bruchteil des Rheniums (10 bis 20%) in diesem Rückstand des ersten alkalischen Aufschlusses geblieben war. — Späterhin haben wir die Sulfide des sauren Aufschlusses von vornherein mit dem Sulfid 1 des alkalischen Aufschlusses vereinigt.

Aus den bei diesem sauren Aufschluss zurückbleibenden Erdsäuren liess sich nun durch kein weiteres Aufschliessen mehr, weder mit Kaliumbisulfat, noch mit Flusssäure, eine nachweisbare Rheniummenge gewinnen.

---

[1]) Bei ungenügender Trennung muss man diesen ganzen Prozess wiederholen.

Ähnlichen Anreicherungsverfahren wie der Columbit wurden die Erdenmineralien Tantalit, Euxenit, Blomstrandin, Fergusonit, Risörit, Samarskit unterworfen (vgl. Tabelle 1).

2. Gadolinit.

Wesentlich einfacher als die des Columbits gestaltet sich die Aufarbeitung des Gadolinits, der in fein gepulverter Form gut durch Kochen mit HCl aufschliessbar ist. Aus der filtrierten salzsauren Lösung wird das Sulfid 1 wie bei I. gewonnen. Die weitere Verarbeitung ist mit der unter II. bis IV. beschriebenen identisch.

Der unlösliche Rückstand des sauren Gadolinitaufschlusses lässt sich alkalisch aufschliessen. Aus diesem Rückstand liess sich jedoch bisher auf keine Weise ein Präparat gewinnen, in dem Rhenium nachweisbar war. Dieser Befund erscheint uns ein Beweis dafür, dass das Rhenium in den Erdenmineralien als ein durch Säuren zersetzbares Rhenat (vielleicht $CuReO_4$) vorkommt; denn sowohl in gediegenem Zustand wie als Sulfid wäre es nicht durch Säuren angreifbar.

Analog der des Gadolinits erfolgte die Aufarbeitung von Monazit, Cerit, Orthit, Malakon, Zirkon, Alvit, Thorit, Orangit (vgl. Tabelle 1).

C. Chemische Eigenschaften des Rheniums.

Zur Anreicherung des Rheniums aus den Mineralien wurden ständig die chemischen Eigenschaften dieses Elementes benutzt, die in der Prognose vorgesehen waren. Die Tatsache, dass es sich rationell anreichern liess, beweist, dass das Rhenium im wesentlichen die ihm zugeschriebenen Eigenschaften besitzt. Die oben angeführte Abtrennung von allen andern Elementen bis auf Spuren von Mo und As gestattete uns, einige qualitative chemische Eigenschaften an dem reinen Element nachzuprüfen. Dabei ergaben sich folgende Beobachtungen:

1. Beim Glühen des Sulfids im H_2-Strom entsteht ein schwarzes, schweres Pulver — entweder das Metall oder ein schwefelärmeres Sulfid.

2. Dieses Pulver verbrennt im O_2-Strom bei geringem Erhitzen zu einem Oxyd, dass sich an der kalten Rohrwand als weisser, in dicker Schicht gelblicher Überzug absetzt. Es ist leichter flüchtig als MO_3 und hat eine andere Kristallstruktur.

3. Durch Schwefelwasserstoffgas wird das durch Erhitzen im Sauerstoffstrom gewonnene weisse Oxyd des Re in ein graues Sulfid übergeführt, aus dem sich durch Erhitzen im O_2-Strom leicht wieder das Oxyd gewinnen lässt.

4. Eine Spur des Oxyds wurde mit Nickelpulver zusammen gerieben und im Wasserstoffstrom reduziert. Dieses Präparat gab ein Röntgenspektrogramm mit einer deutlichen und kräftigen L-Serie des Elementes 75. Es wurden ausgemessen die Linien $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\beta_3$, $L\beta_4$.

5. Das Oxyd des Rheniums löst sich farblos in wenig verdünnter Salzsäure.

6. Die salzsaure Lösung gibt mit Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak und mit Schwefelsäure keine Färbungen und keine Niederschläge.

7. Beim Einleiten von H_2S in die kalte Lösung zeigt sich keine Veränderung, beim Erwärmen tritt eine geringe Trübung auf.

8. Beim Zusatz von Ammoniak und Schwefelammon zu dieser Lösung tritt keine Veränderung ein, Ansäuern mit viel HCl gibt einen grauen Niederschlag, der in Schwefelammon schwer löslich ist[1]).

9. Lässt man den elektrischen Funken zwischen zwei Kohlen übergehen, die mit der Lösung des Rheniumoxyds in Salzsäure getränkt sind, so zeigt das erhaltene Spektrum eine Anzahl von neuen Linien, über deren Wellenlängen wir demnächst berichten werden.

Die geringe Menge des bisher dargestellten Rheniums ($\sim$ 2 mg) genügt zwar völlig zur einwandfreien Identifizierung des Elementes durch sein Röntgenspektrum und sein Funkenspektrum, sie genügt auch für einige qualitative chemische Versuche, lässt aber keine quantitativen Bestimmungen zu. Wir sind jedoch in der Lage, aus den in unserem Besitz befindlichen Mineralien etwa 30 bis 50 mg Rhenium zu gewinnen, so dass wir bald auch quantitative Angaben über seine Eigenschaften machen werden.

---

[1]) Die weitgehende Ähnlichkeit aller dieser Eigenschaften der Re-Verbindungen mit denen des 1923 aus einem Platinerz erhaltenen Sublimates erscheinen uns ein Beweis dafür, dass wir bereits damals ein Oxyd des Rheniums in Händen hatten.

Oberflächenbeschaffenheit und spektrale Empfindlichkeit von Brom- und Chlorsilberniederschlägen[1].

Von

W. Steiner.

(Mit 1 Figur im Text und 5 Figuren auf Tafeln.)

(Eingegangen am 3. 12. 26.)

A. Einleitung.

In einer unlängst erschienenen Untersuchung zeigten K. Fajans und W. Frankenburger[2]), dass die spektrale Empfindlichkeit von Bromsilberniederschlägen durch ihre Oberflächenbeschaffenheit weitgehend beeinflusst wird. Die spektrale Empfindlichkeitsschwelle, d. h. die Wellenlänge λ, oberhalb welcher eine Zersetzung nicht beobachtet werden konnte, lag bei reinem trockenem Bromsilber und ebenso bei einem mit überschüssigen Bromionen bedeckten Bromsilberniederschlag („Bromkörper") im blauen Ende des Spektrums. Ein mit überschüssigen Silberionen bedeckter Niederschlag („Silberkörper") war dagegen schon im roten Ende des Spektrums ($\lambda > 615$ mμ) empfindlich; ähnlich wurde das Bromsilber durch Hydroxylionen bis ins äusserste Rot sensibilisiert. Die Sensibilisierung des Bromsilbers durch adsorbierte Silberionen liess sich durch eine einfache elektrostatische Überlegung verständlich machen, die durch Hydroxylionen wurde durch die Annahme erklärt, dass die erhöhte spektrale Empfindlichkeit einer Adsorptionsschicht von Silberoxyd zukommt[3]).

Die vorliegende Arbeit hat nun in erster Linie das Ziel, durch Erweiterung des experimentellen Materials die Brauchbarkeit der erwähnten Vorstellungen näher zu prüfen.

[1]) Auszug aus der im Jahre 1924 an der Universität München eingereichten Dissertation des Verfassers.

[2]) K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 499 (1922); im folgenden als I zitiert; K. Fajans und W. Frankenburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 255 (1923); W. Frankenburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 273 bis 328 (1923); im folgenden als II zitiert.

[3]) Näheres über theoretische Gesichtspunkte vergleiche die an diese Arbeit anschliessende Mitteilung von K. Fajans und W. Steiner, Zeitschr. f. physik. Chemie **125**, 307 (1927).

Ehe zu neuen Fragestellungen übergegangen wurde, mussten zunächst noch die Versuche von Frankenburger nach zwei Richtungen ergänzt werden.

a) Der saure Silberkörper.

Von Frankenburger wurde der Silberkörper nur in neutraler Lösung untersucht, andererseits konnte er nachweisen, dass Hydroxylionen eine sehr stark sensibilisierte Wirkung ausüben. Um die Möglichkeit auszuschliessen, dass beim neutralen Silberkörper etwa spurenweise adsorbierte Hydroxylionen die Sensibilisierung durch Silberionen vortäuschen, muss also noch gezeigt werden, dass auch bei saurer Reaktion die Sensibilisierung durch die adsorbierten Silberionen erhalten bleibt. Es wird daher die spektrale Empfindlichkeit des „sauren Silberkörpers" untersucht.

b) Der neutrale Bromkörper.

Für den Bromkörper in saurer Lösung und für reines trockenes Bromsilber, das durch Bromieren eines Silberblechs gewonnen und im Vakuum belichtet wurde, fand Frankenburger die gleiche spektrale Empfindlichkeitsschwelle zwischen 410 und 435 mμ. Nach den erwähnten elektrostatischen Überlegungen (II, S. 309) wäre aber zu erwarten, dass die Empfindlichkeit auch der mit Br'-Ionen bedeckten Oberfläche in langwelligere Gebiete reicht als die einer reinen Bromsilberoberfläche. Das Nichteintreffen dieser Folgerung versuchte Frankenburger auf eine desensibilisierende Wirkung von adsorbierten $H^{\cdot}$-Ionen zurückzuführen. Ist diese Annahme richtig, so müsste die spektrale Empfindlichkeit des „neutralen Bromkörpers" von der des sauren und der des reinen Bromsilbers verschieden sein. Es ist daher die spektrale Empfindlichkeit des neutralen Bromkörpers festzulegen.

c) Ausdehnung der Versuche auf das Chlorsilber.

Als neue Fragestellung liegt es am nächsten, zu untersuchen, ob die beim Bromsilber gewonnenen Resultate sich entsprechend auch beim Chlorsilber, der dem Bromsilber nächstverwandten Verbindung mit gleichem Gittertypus, wiederfinden, und ob somit den oben erwähnten Vorstellungen eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Deshalb wurde die spektrale Empfindlichkeit von Silber-, Chlor- und Hydroxylkörper des Chlorsilbers untersucht. Diese vergleichende Untersuchung versprach unter anderem gewisse Anhaltspunkte in quantitativer Hinsicht zu bieten.

d) **Spektrale Sensibilisierung durch adsorbierte Anionen.**

Weiterhin zeigte sich im Laufe der Untersuchung, dass die schon von Frankenburger als brombindende Substanzen, Bromakzeptoren, benutzten Säuren H_2SO_3 und Phenylpropiolsäure, deren Wirkung eine rein chemische sein sollte, auch ihrerseits eine spektrale Sensibilisierung herbeiführten. Es lag nahe, diese Sensibilisierungen in Parallele zu der Wirkung von OH'-Ionen zu stellen und unter dem Gesichtspunkte einer Sensibilisierung durch adsorbierte Säureanionen etwas näher zu untersuchen.

e) **Spektrale Sensibilisierung durch fremde Kationen.**

Schliesslich führte die auch beim Chlorsilber wiedergefundene starke Sensibilisierung durch $Ag^{\cdot}$-Ionen an Hand der theoretischen Überlegungen notwendig zu der Frage, ob auch andere am Halogensilbergitter adsorbierte Kationen sensibilisierend wirken. Es wird daher der Einfluss von $Pb^{\cdot\cdot}$- und $Tl^{\cdot}$-Ionen, die ähnlich wie $Ag^{\cdot}$ schwerlösliche Halogenide bilden, auf die spektrale Empfindlichkeit von Brom- und Chlorsilber untersucht.

B. Experimenteller Teil.

I. Allgemeines.

Die Versuche bezwecken die Ermittlung der spektralen Empfindlichkeitsschwelle von Halogensilberniederschlägen, die unter bestimmten, für die Gestaltung ihrer Oberflächenbeschaffenheit massgebenden Bedingungen gehalten werden. Die Fragestellung lautet dabei: Tritt bei einem bestimmten Präparat bei einer bestimmten Wellenlänge und bestimmten Belichtungsbedingungen eine merkliche Zersetzung ein oder nicht? Wir werden uns dabei, ebenso wie Frankenburger, auf die rein qualitative, subjektive Beobachtung der Verfärbung des Halogensilbers im Licht beschränken. Das Eintreten einer Verfärbung ist uns das Anzeichen für den Beginn einer Zersetzung. Über den Grad der Zersetzung kann man aber im allgemeinen aus der Verfärbung keine Schlüsse ziehen, da sich z. B. der Silberkörper mit ganz anderen Farben zersetzt wie der Bromkörper[1]. Wenn im folgenden aus der Stärke der Verfärbung auf den Grad der Zersetzung geschlossen wird, so geschieht das nur in solchen Fällen, wo Präparate verglichen werden, die sich in ihrer Behandlungsweise lediglich durch die Frequenz des zugeführten Lichtes unterscheiden. Denn es zeigte sich, dass die

[1] Vgl. II, S. 297.

Skala der bei fortschreitender Zersetzung auftretenden Farbtöne wohl von der Oberflächenbeschaffenheit und den zugesetzten Halogenakzeptoren, nicht aber von der Frequenz des bestrahlenden Lichtes abhing.

Die Halogensilberfällungen wurden in Messkölbchen von 25 cm³ hergestellt und in denselben dem Lichte exponiert. Hierzu wurden $^1/_5$ norm. Lösungen von Silbernitrat und Kaliumbromid bzw. Kaliumchlorid benutzt; man liess jeweils 4 cm³ der im Unterschuss zu nehmenden Lösung zu 5 cm³ der im Überschuss vorhandenen Lösung langsam aus der Pipette zutropfen. Man erhält so bei überschüssiger Silbernitratlösung den an der Oberfläche mit Silberionen bedeckten „Silberkörper" und bei überschüssigen Kaliumhalogenidlösungen die auf der Oberfläche mit Halogenionen (Brom- bzw. Chlorionen) bedeckten „Halogenkörper", den „Bromkörper" bzw. den „Chlorkörper"[1]. In einigen Fällen wurden die bei Halogenüberschuss erhaltenen Niederschläge, um die Bedeckung der Oberfläche mit Bromionen bzw. Chlorionen möglichst herabzusetzen, durch fünfmaliges Dekantieren in den Messkölbchen bis zum Verschwinden der Reaktion auf Halogenionen im Waschwasser ausgewaschen. Der Akzeptor für das beim Belichten entstehende elementare Brom bzw. Chlor wurde jeweils nach den noch zu erwähnenden Erfordernissen des Versuchs vor oder nach der Fällung zugesetzt. Die Niederschläge wurden erst mehrere (3 bis 12) Stunden nach der Fällung, nachdem sie sich klar abgesetzt hatten, dem Lichte ausgesetzt.

Eine gegen Schluss der Versuche benutzte, weiter unten angegebene, neue Anordnung der Lichtquelle und der Lichtfilter erforderte eine andere Wahl der Belichtungsgefässe. Die Fällung erfolgte auch hier, wie oben beschrieben, in Messkölbchen. Die Niederschläge mit der überstehenden Lösung wurden aber kurz vor der Belichtung in die Belichtungsgefässe umgefüllt.

II. Belichtungsvorrichtung und Lichtfilter.

a) Belichtungsvorrichtung.

Als Lichtquelle diente eine 3000kerzige Osramnitralampe L mit Mattglasreflektor R. Den Belichtungsraum bildete ein lichtdichter Kasten K, in den das Lichtfilter als horizontales Fenster eingeschoben wurde. Dieser Kasten ruhte auf einem Holzgestell G im Abstand $a = 40$ cm vom Glühkörper der Lampe. Zum Wärmeschutz diente die von Kühlwasser (5 cm Schicht) durchströmte Glasschale S.

[1]) Vgl. K. Fajans und K. von Beckerath, Zeitschr. f. physik. Chemie 97, 478

Bei jedem Versuch befanden sich in dem Kasten K mehrere Kölbchen mit den Silberhalogenidfällungen, deren Lichtempfindlichkeit verglichen werden sollte. Um den Unterschied der Lichtintensität zwischen Mitte und Rand des Kastens möglichst auszugleichen, wurde einerseits der Kasten mit weissem Papier ausgekleidet, um den Kölbchen von den Seiten gleichmässiges, diffus reflektiertes Licht zuzuführen, andererseits wurden die Plätze der Kölbchen während des Belichtens häufig vertauscht. Beim Platzwechsel der Kölbchen wurde besonders Sorge getragen, ein Aufwirbeln des Niederschlags zu vermeiden, denn es zeigte sich als sehr wichtig, dass während der ganzen Versuchsdauer stets dieselben Stellen der Oberfläche des Niederschlags belichtet wurden. Erst auf diese Weise gelang es, auch schwache Effekte nachzuweisen, die vorher anscheinend der Beobachtung entgangen sind.

Fig. 1.

Gegen Ende der Untersuchung wurden die Resultate noch einmal mit einer ganz anderen Lichtquelle und Filterzusammenstellung überprüft und verfeinert. Die Anordnung bestand aus der ein Linienspektrum liefernden Amalgamquarzlampe von Heraeus[1]) und aus in geeigneter Weise zusammengestellten Flüssigkeitsfiltern aus Anilinfarbstoffen. Die in Verbindung mit den Flüssigkeitsfiltern verwandten Belichtungsgefässe bestanden aus zwei koaxialen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhren. Der Zwischenraum zwischen dem mit dem zu untersuchenden Niederschlag beschickten Innenrohr (15 cm Länge und 1 cm äussere Weite) und dem Aussenrohr (17 cm Länge und 3 cm lichte Weite) wird mit der als Filter dienenden Farbstofflösung gefüllt (Filterschichtdicke somit allseitig 1 cm). Das Aussenrohr wird mit einem durchbohrten Kork, durch den das Innenrohr durchgeführt ist, dieses mit einem gewöhnlichen Kork verschlossen. Das Belichtungsgefäss wurde, schwach gegen die Horizontale geneigt, unter das horizontal gestellte Lampenrohr der Amalgamlampe gelegt. Die Längsachse des Belichtungsgefässes war senkrecht zum Lampenrohr. Der Niederschlag sammelte

[1]) L. Arons, Ann. d. Physik **23**, 176 (1907).

sich am Boden der inneren Röhre an. Es wurde stets Sorge dafür getragen, dass gerade diese Stelle des Belichtungsgefässes unmittelbar senkrecht unter das Lichtband der Lampe zu liegen kam, und zwar jedesmal in demselben gemessenen Abstand vom Lampenrohr. Auf diese Weise konnten mehrere Belichtungsgefässe gleichzeitig nebeneinander unter das Lichtband der Lampe gelegt werden, dessen Strahlungsintensität über die benutzte Längenausdehnung des Lampenrohres ziemlich gleichmässig ist.

Kurz vor Abschluss der Arbeit erwies es sich als notwendig, die Flüssigkeitsfilter auch mit der Nitralampe zusammen zu verwenden. In diesem Falle wurden die eben beschriebenen Belichtungsgefässe anstatt des Kastens *K*, schwach gegen die Horizontale geneigt, auf das Holzgestell *G* gelegt (Fig. 1) und den Strahlen der Lampe ausgesetzt.

b) Lichtfilter.

1. Trockenfilter.

Als Lichtfilter wurden zunächst die von Frankenburger[1] benutzten Trockenfilter verwendet, der ihre Durchlässigkeit nur visuell im Spektroskop geprüft hat, was aber für die Zwecke dieser Arbeit nicht mehr ausreichend war.

Die vier benutzten Trockenfilter wurden daher durch photographische Aufnahmen im Spektrographen[2] auf ihre Absorption geprüft, wobei hauptsächlich die Festlegung der „kurzwelligen Grenze" des durchgelassenen Lichtes von Interesse war. Die Spektra der Amalgamlampe und der Nitralampe ohne Filter sind als Vergleichsspektra mitphotographiert (siehe Tafel I und II). Zu diesen Aufnahmen wurde eine panchromatische Platte „Perchromo B" von Perutz verwandt. Abgesehen von einigen Ausnahmefällen betrugen die Belichtungszeiten bei den Spektralaufnahmen 10 Minuten. Diese starke Überexposition bot die Sicherheit, dass kurzwellige Spektralbezirke, die auf der Platte nicht zum Vorschein kamen, auch auf unsere Bromsilberniederschläge keinen Einfluss haben konnten. Denn unsere Bromsilberniederschläge müssen sicherlich schon wesentlich länger belichtet werden, um eine direkte Verfärbung zu zeigen, als eine ungereifte Bromsilbergelatine, die nur auf einen entwickelbaren Eindruck hin zersetzt wird. In unserer Platte liegt aber die Bromsilbergelatine sogar

[1] II, S. 292.

[2] Der Glasspektrograph von Steinheil wurde uns in entgegenkommendster Weise von Herrn Geh.-Rat Willstätter zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

in gereifter Form vor. Aus der Angabe von Lüppo-Cramer[1]), dass eine Bromsilbergelatine durch Reifung 30000mal empfindlicher wird, kann man somit schliessen, dass die Empfindlichkeit der Platte sich zu der einer Silberbromidfällung, die auf direkte Schwärzung untersucht wird, minimal wie 30000 : 1 verhalten wird. Die Belichtungszeiten bei den Versuchen überschritten nie 20 Stunden; die Belichtungszeiten der Spektralaufnahmen verhalten sich also zu denen der Bromsilberniederschläge wie 1 : 120. Das Verhältnis der Belichtungszeiten wird also durch das abgeschätzte Verhältnis der Empfindlichkeiten weit überschritten.

Eine scharfe Grenze der Filter lässt sich natürlich nicht angeben. Wir nehmen als kurzwellige Grenze des Filters diejenige Wellenlänge an, bei der auf der photographischen Platte eben noch eine Einwirkung des Lichtes bemerkbar wird.

Nach unseren Aufnahmen (Tafel I und II) sind die Angaben von Frankenburger[2]) in der folgenden Weise abzuändern (wir bezeichnen die Filter mit den entsprechenden römischen Ziffern).

Tabelle 1.

Nr.	Farbe	Spektrale Grenzen der Filter in $m\mu$	
des Trockenfilters		Nach Frankenburger	Korrigierter Wert
I	Rot	(Nr. 1) 620—670	615 (kurzw. Gr.)
II	Orange	(Nr. 2) 560—720	576 (kurzw. Gr.)
VI	Grün	(Nr. 6) 480—525	508—540
X	Blau	(Nr. 10) 410—510	425—490

Die übrigen von Frankenburger benutzten Filter, die noch wesentlich weniger durchlässig waren als das lichtschwächste der obigen Filter (Nr. VI), wurden nicht benutzt. Bei allen Versuchen kamen in der Folge nur diese vier genauer definierten Filter zur Anwendung. Der Nachteil, die Wellenlänge weniger variieren zu können, wurde durch den Vorteil genauerer Definierung reichlich aufgewogen.

2. Flüssigkeitsfilter.

Gegen Schluss der Arbeit erwies es sich jedoch als unbedingt erforderlich, die Wellenlängen auch noch zwischen 425 und 508 $m\mu$ abstufen zu können. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl Flüssigkeitsfilter aus Anilinfarbstoffen hergestellt und in Verbindung mit dem Linienspektrum der Amalgamlampe benutzt.

[1]) Kolloidchemie und Photographie, S. 62. Dresden 1908.

[2]) II, S. 292.

Tafel I zeigt das Spektrum der Amalgamlampe ohne und mit den verschiedenen Filtern. Die Aufnahmen sind wieder stark überexponiert. Betreffend das verwandte Plattenmaterial und die Belichtungszeiten gilt das bereits unter b) 1. für die Trockenfilter Gesagte.

Da bei den photographischen Aufnahmen die direkte Anordnung des Lampenrohres der Amalgamlampe vor dem Spalt des Spektrographen wegen der örtlichen Intensitätsschwankungen im Lichtband der Lampe ungleichmässige Belichtung und somit undefinierte Verhältnisse ergab, wurde das Licht der Lampe an einem Schirm aus $BaSO_4$ und Gelatine in den Spalt des Kollimators diffus reflektiert. Bei den photographischen Aufnahmen eines Flüssigkeitsfilters wurde eine Küvette von 1 cm lichte Weite, die die Filterflüssigkeit enthielt, vor den Spalt geschoben. Auch bei den Belichtungsversuchen hatten ja (vgl. II. a) die Filter dieselbe Schichtdicke von 1 cm.

Die Konzentration der Farbstofflösung ist in den Tabellen 2 und 3 mit Hübl[1]) als Farbstoffdichte angegeben, d. h. als die Anzahl Gramm von Farbstoff auf 1 qm wirksamer Filterfläche. Bei der von uns gewählten Schichtdicke von 1 cm entspricht das also der Anzahl Gramm

Tabelle 2.
Flüssigkeitsfilter in Verbindung mit der Amalgamlampe.

Nr. des Filters	Wellenlänge der kurzwelligsten noch durchgelassenen Linie in $m\mu$	Zusammensetzung des Filters (Zahlen bedeuten die Farbstoffdichte)
1	404·6 *Hg* 405·8 *Pb*	Äskulin, gesättigt.
2	433·9 } 434·7 } *Hg* 435·8 }	Äskulin, gesättigt; Patentblau (Höchst) 9·0 in einer Lösung oder getrennt.
3	467·8 *Cd* } sehr 468·0 *Zn* } geschwächt 472·2 *Bi*, *Zn*	Äskulin, gesättigt; Chinolingelb (B. A. u. S.) 5·0 in einer Lösung oder getrennt.
4	491·6 *Hg* geschwächt	Rapidfiltergelb (Höchst) 9·6.
5[2])	546·1 *Hg*	Orange S (B. A. u. S.) 1·6; Tartrazin (Höchst) 3·2 in einer Lösung.
6	576·9 *Hg* 579·0 *Hg*	Orange S 6·4; Tartrazin 3·2 in einer Lösung.

[1]) A. Hübl, Die Lichtfilter, 2. Aufl., S. 11. Halle 1921.

[2]) Filter Nr. 5a (Tafel I) hatte eine ähnliche Zusammensetzung wie Filter Nr. 5; es wurde aber nicht benutzt.

von Farbstoff, die in 10 Liter Lösung enthalten sind. Die käuflichen Farbstoffe haben nicht immer den gleichen Reinheitsgrad. Man muss daher jede neue Probe auf ihre Absorption bei bestimmter Konzentration prüfen.

In der Tabelle 2 sind die in Verbindung mit der Amalgamlampe benutzten Flüssigkeitsfilter zusammengestellt.

Die Amalgamlampe brannte bei den Aufnahmen und Belichtungen mit 3·5 bis 3·7 Amp. und einer Elektrodenspannung von 110 Volt.

Die Flüssigkeitsfilter wurden später auch noch in Verbindung mit der Nitralampe benutzt, einmal, um für das während der Arbeit verdorbene Filter Nr. VI einen Ersatz zu schaffen, dann, um die bei den schwachen Linien der Amalgamlampe notwendigen sehr langen Belichtungszeiten zu vermeiden.

Die in der Tabelle 3 (vgl. Tafel II) angegebenen kurzwelligen Grenzen der Flüssigkeitsfilter in Verbindung mit der Nitralampe fallen natürlich etwas anders aus als mit der Amalgamlampe, deren Linienspektrum eine andere Intensitätsverteilung hat als das kontinuierliche Spektrum der Nitralampe. Die Definition der kurzwelligen Grenze ist dieselbe wie bei den Trockenfiltern (II. b) 1.).

Tabelle 3.
Flüssigkeitsfilter in Verbindung mit der Nitralampe.

Nr. des Filters	Ungefähre Wellenlänge der kurzwelligen Filtergrenze in mμ	Zusammensetzung des Filters
3	etwa 468—472	Vgl. Tabelle 2.
4	etwa 492	Vgl. Tabelle 2.
4a	etwa 496	Tartrazin 4·0.
4b	etwa 508, Ersatz für Trockenfilter Nr. IV	Tartrazin 12·8.
5	etwa 555	Vgl. Tabelle 2.

Die Lichtbeständigkeit der Farbstoffilter ist sehr verschieden. In unseren Versuchen wurden die Filter nach etwa 50stündiger Exposition stets durch spektrographische Aufnahme nachgeprüft und wenigstens qualitativ als unverändert befunden.

c) Belichtungszeiten.

Die Präparate wurden unter allen Filtern etwa 10 Stunden belichtet; nur unter dem nach Ausweis der photographischen Aufnahme sehr lichtschwachen Filter Nr. VI wurde bis zu 20 Stunden belichtet.

Die Präparate wurden jeweils nach $^1/_2$ Stunde, nach 3, 5, 7 und 10 Stunden im roten Dunkelkammerlicht auf den Beginn der Zersetzung geprüft.

Da es für die Frage nach dem Eintreten oder Nichteintreten einer Zersetzung ausreicht, die zugeführte Lichtmenge verschiedenfarbigen Lichtes nur grössenordnungsmässig vergleichen zu können, wurde von einer Ausmessung der Durchlässigkeit der Lichtfilter und der spektralen Intensitätsverteilung der Lichtquellen abgesehen.

Anhaltspunkte über die relative Durchlässigkeit der verschiedenen Filter konnten auf Grund von photographischen Aufnahmen, bei denen nicht überexponiert wurde, erhalten werden. Es wurde z. B. das Spektrum der Nitralampe ohne Filter und mit den Filtern Nr. X und Nr. 4 photographiert und die erhaltenen Schwärzungen für den gleichen Spektralbezirk qualitativ verglichen. Es zeigte sich, dass das vom Filter Nr. X durchgelassene Licht eine wesentlich schwächere Schwärzung hervorrief als das unfiltrierte Licht des entsprechenden Spektralbezirkes, obschon bei der Filteraufnahme um die halbe Zeit länger exponiert wurde. Bei dem Flüssigkeitsfilter Nr. 4 dagegen blieb die Schwärzung nicht erheblich hinter der des unfiltrierten Nitralampenspektrums zurück, trotzdem die Belichtungszeiten gleich waren. Das Filter Nr. X ist also sicherlich lichtschwächer als das Filter Nr. 4. Noch lichtschwächer erwies sich bei demselben Verfahren das Filter Nr. VI. Diese grobe Abschätzung lässt sich nur ausführen, wenn die Unterschiede sehr gross sind; feinere entgehen uns. Es mussten daher alle Flüssigkeitsfilter, deren Spektra in ihrer Schwärzung auf der photographischen Platte keinen qualitativ abschätzbaren Unterschied zeigten, in erster Näherung als ungefähr gleich lichtstark betrachtet werden[1]).

Nach Kenntnis der Filterdurchlässigkeit bedarf es zum Vergleich der Intensität verschiedenfarbigen Lichtes noch der Angabe der spektralen Intensitätsverteilung in den benutzten Lichtquellen.

Die Abschätzung der spektralen Intensitätsverteilung der Amalgamlampe liess sich nur für die Quecksilberlinien durchführen, und zwar unter der Annahme, dass sich deren Intensitäten ähnlich verhalten, wie diejenigen bei der von E. Ladenburg[2]) einerseits und A. Pflüger[3]) andererseits gemessenen Quarzquecksilberlampe von Heraeus. Pflüger gibt für das bolometrisch gemessene Intensitätsverhältnis an:

[1]) Vg. Anmerkung 1, S. 290.
[2]) Physik. Zeitschr. 5, 525 (1904).
[3]) Physik. Zeitschr. 5, 414 (1904).

Wellenlänge in mμ	Galvanometer-ausschlag Skalenteile
405	69
436	114
546	90
578	140

Für die wesentlich schwächere Linie 491·6 mμ kann man den von Ladenburg angegebenen Wert von 2·4 Skalenteilen (436 mμ = 19·6 Skalenteile) annehmen, der in unsere Tabelle eingeordnet für 491·6 mμ den Galvanometerausschlag von 14 Skalenteilen ergibt. Die Linie λ = 472·2 bleibt aber unbestimmt. Es wurde deshalb später in diesem Spektralbezirk mit der Nitralampe gearbeitet.

Zur Abschätzung der spektralen Intensitäsverteilung der Nitralampe lässt sich für unsere Zwecke mit hinreichender Genauigkeit der glühende Wolframdraht als ein schwarzer Körper betrachten, dessen Intensitätsverteilung sich aus der Planckschen Strahlungsformel nach Kenntnis der Temperatur berechnen lässt. Die Temperatur wurde mit einem am schwarzen Körper von der P. T. R. geeichten Holborn-Kurlbaumschen Pyrometer, das mit einem Rotfilter mit dem Durchlässigkeitsmaximum bei λ = 650 mμ versehen war, bestimmt. Sie ergab sich zu 2575° absolut. Mit diesem Temperaturwert erhält man die folgenden Intensitätsverhältnisse:

Tabelle 4.

Wellenlänge in mμ	E_λ (für λ = 405 mμ ist E_λ willkürlich = 1 gesetzt)
405	1
472	3·1
546	7·7
620	14·5

Es soll noch einmal ausdrücklich betont werden, dass die vorstehend durchgeführten sehr groben Abschätzungen der Durchlässigkeit der Filter und der Intensitätsverteilung der Lichtquellen nicht zu quantitativen Schlüssen herangezogen werden, sondern lediglich in der aus folgendem Beispiel zu ersehenden Weise zur Beurteilung der spektralen Empfindlichkeit verschiedener Präparate benutzt wurden. Es zeigte sich bei der Benutzung der Nitralampe, dass ein neutraler

Bromkörper unter dem Filter Nr. X (λ 425 bis 490 mμ) schon nach $^1/_2$ Stunde sich zu verfärben begann, während unter dem besser durchlässigen Filter Nr. 4 ($\lambda > 492$ mμ) erst nach etwa 6 Stunden eine Veränderung bemerkbar wurde. Nun ist aber nach Tabelle 4 die Strahlung der Nitralampe ohne Filter im Blauen weniger intensiv als im Gelbgrünen, somit sicherlich die Lichtintensität hinter dem Filter Nr. X schwächer als hinter dem Filter Nr. 4. Man kann daher in diesem Falle eindeutig schliessen, dass der neutrale Bromkörper unter λ 425 bis 490 mμ wesentlich lichtempfindlicher ist als bei Wellenlängen $\lambda > 492$ mμ. Ein derartiger Schluss konnte nicht in allen Fällen so eindeutig gezogen werden. Wir haben daher im folgenden nur da die Intensität verglichen, wo der Schluss ganz sicher war.

III. Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Präparate.

a) Der saure Silberkörper.

Der saure Silberkörper wurde in der gleichen, im Abschnitt B, II beschriebenen, Weise hergestellt wie der neutrale, nur wurde vor der Fällung zu den 5 cm³ Silbernitratlösung 1 cm³ einer etwa $^1/_{400}$ mol. Schwefelsäure zugesetzt. Die Wasserstoffionenkonzentration betrug dann etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter. Wegen der geringen Löslichkeit des Ag_2SO_4 ($2{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter) bot die Schwefelsäure den Nachteil, dass sie nur in geringen Mengen zugesetzt werden konnte. Salpetersäure durfte aber nicht angewandt werden, um eine Oxydation des durch die Lichtzersetzung gebildeten Silbers zu vermeiden.

Belichtet wurden jeweils ein saurer und ein neutraler Silberkörper unter dem Filter Nr. 1, dessen kurzwellige Grenze unter der Nitralampe 615 mμ beträgt. Nach vierstündiger Belichtung war bei Beobachtung im roten Dunkelkammerlicht die Verfärbung des neutralen Silberkörpers deutlich, während die des sauren nur eben zu bemerken war; nach weiteren 2 Stunden erwiesen sich beide Präparate im roten Dunkelkammerlicht sowie auch im Tageslicht als deutlich grau gegen das reine Gelblichweiss des unbelichteten Vergleichskörpers. Doch war der saure Silberkörper bei allen ähnlichen Versuchen stets schwächer verfärbt, also weniger zersetzt, als der neutrale Silberkörper. Dass die Verfärbung beim nicht alkalischen Silberkörper wirklich als Zersetzung des Bromsilbers unter Bromabgabe zu deuten ist, ist unter anderem durch Frankenburger schon eindeutig gezeigt worden. Die Versuche zeigen also, dass die Sensibilisierung durch Silberionen bis ins Rot auch bei einer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter erhalten bleibt. Die in der Einleitung (vgl. a) erwähnte Möglich-

keit, dass die Sensibilisierung in Gegenwart überschüssiger Silberionen durch eine Hydroxylionensensibilisierung vorgetäuscht sei, ist daher ausgeschlossen.

Dass die Zersetzung des Silberkörpers bei Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen weniger intensiv ausfällt, lässt sich entweder durch eine silberlösende Wirkung der Säure oder durch Austauschadsorption zwischen Silber- und Wasserstoffionen erklären[1]). Da das rote Licht nur dort Zersetzung hervorrufen kann, wo Silberionen adsorbiert sind, muss der Grad der Zersetzung unter sonst gleichen Bedingungen von der Dichte der adsorbierten Silberionen abhängen.

b) Der neutrale Bromkörper.

Als Bromakzeptor wurden für den neutralen Bromkörper zunächst Allylalkohol, Phenylpropiolsäure und schweflige Säure benutzt, deren $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durch Zusatz von Na_2CO_3 auf 10^{-6} Mol/Liter herabgedrückt wurde. Alle drei Substanzen bewirkten aber selbst eine spektrale Sensibilisierung des $AgBr$, offenbar infolge ihrer Adsorption am $AgBr$-Gitter, wie weiter unten (vgl. B, III, d) noch ausführlich beschrieben wird, und waren daher als Bromakzeptoren ungeeignet. Es wurde daher schliesslich Äthylen als Akzeptor gewählt, bei dem eine beträchtliche Adsorption sehr unwahrscheinlich ist.

Nach dem Absitzen des laut Abschnitt B, I gefällten Bromkörpers wurde die überstehende Lösung abgegossen und der Niederschlag mit 10 cm³ einer mit Äthylen gesättigten $^1/_{45}$ norm. KBr-Lösung überschichtet. Zur Herstellung letzterer Lösung wurden etwa 200 cm³ $^1/_{45}$ norm. KBr-Lösung 12 bis 24 Stunden auf der Schüttelmaschine in einer Äthylenatmosphäre geschüttelt. Bei 25° lösen sich in Wasser nur $4{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Bei jeder Lösung wurde vor der Benutzung ihre brombindende Wirkung festgestellt.

Bei einem Teil der Versuche wurden die Trockenfilter in Verbindung mit der Nitralampe benutzt[2]), wobei sich kein Unterschied zwischen dem neutralen und sauren Bromkörper feststellen liess.

Um aber eventuell doch noch vorhandene feinere Unterschiede festzustellen und die Grenzen der spektralen Empfindlichkeit mehr einzuengen, wurden die abschliessenden Versuche mit der Amalgamlampe als Lichtquelle und Flüssigkeitsfiltern wiederholt. Sie gestatten Licht mit den kurzwelligen Grenzen λ 405, 436, 472 und 492 mμ zu benutzen. Es wurden jeweils ein neutraler und ein durch H_2SO_4

---

[1]) Vgl. dazu K. Fajans und K. v. Beckerath, loc. cit., S. 494.

[2]) Vgl. Dissertation des Verfassers.

($H^{\cdot}$-Ionenkonzentration 10^{-3} bis 10^{-1} Mol/Liter) angesäuerter Bromkörper mit $CH_2 = CH_2$ als Akzeptor unter demselben Filter exponiert.

Unter den Filtern 405 und 436 mμ war die Zersetzung auch nach einhalbstündiger Belichtung eine sehr kräftige. Bei der Linie 472 mμ liess bei 10 Stunden Belichtungszeit die Verfärbung etwas nach, während bei der Linie 492 mμ auch bei zehnstündiger Belichtung nur ein ganz schwacher Effekt festgestellt werden konnte. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt. In keinem Fall liess sich ein Unterschied zwischen dem sauren und neutralen Bromkörper nachweisen.

Die Versuche wurden ausserdem mit der Nitralampe als Lichtquelle ausgeführt. Als Filter kamen auch hier wieder die Flüssigkeitsfilter zur Verwendung. Das Resultat war das gleiche wie bei den früheren Versuchen. Unter dem Filter $\lambda > 436$ mμ war bereits nach einer Stunde und unter $\lambda > 472$ mμ war nach etwa 5 Stunden ein deutlicher Effekt (graubräunliche Verfärbung der Oberfläche) zu beobachten. Bei dem Filter $\lambda > 492$ mμ war in der gleichen Zeit die Verfärbung noch ausserordentlich schwach (weisslichgrün). Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass wegen der spektralen Intensitätsverteilung der Lichtquelle unter dem Filter $\lambda > 492$ mμ bei derselben Belichtungszeit eine grössere Lichtenergie zugeführt wurde als unter dem Filter $\lambda > 472$ mμ. Unter dem Filter $\lambda > 508$ mμ war auch bei zehnstündiger Belichtung keine Einwirkung mehr festzustellen. Neutraler und saurer Bromkörper verhielten sich auch hier in der gleichen Weise.

Das Resultat der Versuche mit dem Bromkörper lässt sich also dahin zusammenfassen: Zwischen dem neutralen und dem sauren Bromkörper liess sich kein Unterschied in der spektralen Empfindlichkeit auffinden[1]), beide zeigen bei 405 mμ und bei 436 mμ eine sehr deutliche Empfindlichkeit, die bei 472 mμ schwächer wird, bei 492 mμ an der Grenze der Beobachtung steht und schliesslich bei 508 mμ gänzlich aufhört. Soweit man nach diesen rein qualitativen Versuchen auf quantitatives schliessen darf, lässt sich vermuten, dass die spektrale Empfindlichkeit des Bromkörpers keine scharfe Grenze hat, sondern über den Bezirk 436 bis 492 mμ hinweg langsam abnimmt.

Dass Frankenburger als Empfindlichkeitsschwelle des Bromkörpers 410 bis 435 mμ annahm, erklärt sich daraus, dass das von ihm benutze Filter Nr. 8 (435 bis 510 mμ) sehr lichtschwach war.

---

[1]) Für die sich daraus ergebenden theoretischen Schlussfolgerungen vgl. die nachstehende Mitteilung von Fajans und Steiner.

J. Eggert und W. Noddack[1]) geben für die spektrale Empfindlichkeitsschwelle von *AgBr*-Gelatine den Wert von 460 mμ an. In Anbetracht der verschiedenen Versuchsbedingungen ist der Unterschied gegen unser Resultat nicht gross.

c) **Ausdehnung der Versuche auf das Chlorsilber** (vgl. Einleitung).

1. Der Silberkörper.

Der sensibilisierende Einfluss von $AgNO_3$ auf Chlorsilber ist schon lange bekannt. Eder schreibt z. B. in seiner Photochemie[2]): „Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber bei Gegenwart von Silbernitrat schwärzen sich im Licht durchgreifender als im reinen Zustand oder unter Wasser.“ Diese Erscheinung wird dann als chemische Sensibilisierung gedeutet. Eine spektrale Untersuchung an reinem emulsionsfreiem Chlorsilber liegt bisher nicht vor.

Zur Herstellung des Silberkörpers wurden genau wie beim Bromsilber 5 cm³ $^1/_5$ norm. $AgNO_3$ durch Zusatz von 4 cm³ $^1/_5$ norm. KCl gefällt. Als Akzeptor wird wieder die überstehende Lösung selbst verwandt, die in der folgenden Weise mit dem durch die Belichtung entstehenden Chlor reagiert:

$$Cl_2 + H_2O + AgNO_3 = AgCl + HNO_3 + HOCl.$$

Die Belichtung wurde hauptsächlich unter Verwendung von Flüssigkeitsfiltern entweder mit der Amalgamlampe oder mit der Nitralampe ausgeführt. Bei den ersten orientierenden Versuchen wurden noch die Trockenfilter $\lambda > 576$ mμ, λ 508 bis 540 mμ und λ 425 bis 490 mμ benutzt. Der Silberkörper wurde gleichzeitig mit einem „Chlorkörper“, der entsprechend dem Bromkörper hergestellt und mit 1 cm³ Phenylpropiolsäure (Konzentration vgl. B III, d 1) als Akzeptor versehen war, belichtet. Es ergab sich, dass die spektrale Grenze der Empfindlichkeit des Silberkörpers zwischen 508 und 576 mμ liegt, die des Chlorkörpers zwischen 425 und 508 mμ.

Um diese Grenzen weiter einzuengen bzw. genau durch eine Spektrallinie festzulegen, wurden die Versuche mit der Amalgamlampe und den Flüssigkeitsfiltern mit den Spektrallinien 546 und 576 mμ als unteren Grenzen wiederholt. Während unter dem Filter 546 mμ bereits nach einhalbstündiger Belichtung eine beginnende Graufärbung des Silberkörpers zu beobachten war, blieb er unter 576 mμ rein weiss; nach zehnstündiger Belichtung war der Silberkörper unter

[1]) Zeitschr. f. Physik **20**, 299 (1923).

[2]) J. M. Eder, Photochemie, 3. Aufl., S. 206, Halle 1906.

546 mμ sehr stark grauviolett gefärbt, unter dem Filter 576 mμ war er noch rein weiss[1]).

Eine weitere Reihe von Versuchen wurde mit der Nitralampe und den Flüssigkeitsfiltern Nr. 4 ($\lambda > 492$ mμ) und Nr. 5 ($\lambda > 555$ mμ) ausgeführt. Nach zweistündiger Belichtung war der Silberkörper unter dem Filter Nr. 4 stark grau und unter Nr. 5 unverändert, nach 9 Stunden unter Nr. 4 sehr stark grauviolett und unter Nr. 5 auch deutlich, aber schwächer verfärbt. Da die beiden Filter nach grösseren Wellenlängen hin vollständig durchlässig sind und die Intensität der Nitralampe mit steigender Wellenlänge zunimmt, ist der beim Übergang von Filter Nr. 4 zu Nr. 5 fortgenommene Spektralbezirk nur ein Bruchteil der durchgelassenen Gesamtintensität, der aber, wie die starke Abnahme der Zersetzung zeigt, besonders wirksam auf den Silberkörper sein muss. Mit Berücksichtigung der Versuche mit der Amalgamlampe und des Umstandes, dass unter dem Trockenfilter $\lambda > 576$ mμ auch bei siebenstündiger Belichtung nicht eine Spur von Verfärbung beobachtet werden konnte, kann man schliessen, dass der Silberkörper bei 546 mμ noch sehr lichtempfindlich, bei 576 mμ bereits sehr unempfindlich ist.

2. Der Chlorkörper.

Der Chlorkörper wurde durch Fällen von 5 cm³ $^1/_5$ norm. KCl mit 4 cm³ $^1/_5$ norm. $AgNO_3$ hergestellt. Abgesehen von den wenigen orientierenden Versuchen, bei denen Phenylpropiolsäure zugesetzt war, wurden diese Versuche mit Äthylen als Akzeptor ausgeführt. Eine

[1]) Eine nachträgliche Ausmessung der Durchlässigkeit der Filter Nr. 5 ($\lambda > 546$ mμ) und Nr. 6 ($\lambda > 576$ mμ) wurde im hiesigen Laboratorium von Herrn H. Fromherz ausgeführt und zwar mit der z. B. von G. Scheibe [Ber. d. D. Chem. Ges. **57**, 1330 (1924)] beschriebenen Methode unter visueller Beobachtung im Spektroskop. Sie ergab das in der Tabelle zusammengestellte Resultat:

	Durchlässigkeit in Proz. bei		Relative Intensität des durchgelassenen Lichtes der Hg Linien	
	546 mμ	576 mμ	546 mμ	576 mμ
Filter Nr. 5	5·5	57·7	1	16
Filter Nr. 6	0·0	14·6	0	4

Es muss somit die Zersetzung unter dem Filter Nr. 5 hauptsächlich von dem Licht der Wellenlänge **546** mμ herrühren und nicht etwa von dem gleichzeitig durchgelassenen Licht der Wellenlänge 576 mμ, da es sonst unverständlich wäre, dass unter dem Filter Nr. 6, das λ 576 mμ zu $^1/_4$ der Intensität unter Nr. 5 durchlässt, bei **20**mal so langer Belichtung (10 : $^1/_2$) kein Effekt zu beobachten ist.

Stunde nach der Fällung, nachdem der Niederschlag völlig abgesetzt war, wurde die überstehende Lösung durch eine $^1/_{45}$ norm. Kaliumchloridlösung, die mit Äthylen gesättigt war, ersetzt. Der Chlorkörper ist sowohl bei neutraler als bei saurer ($H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von H_2SO_4 10^{-3} — 10^{-1} Mol/Liter) Reaktion untersucht worden. Da jedoch ein Einfluss der Wasserstoffionen nicht festgestellt werden konnte, gilt das folgende sowohl für den sauren als auch für den neutralen Chlorkörper.

Die Versuche wurden nur mit Flüssigkeitsfiltern in Verbindung mit der Amalgamlampe und der Nitralampe ausgeführt.

Wir beschreiben zunächst die Versuche mit der Amalgamlampe als Lichtquelle.

Unter dem Filter Nr. 1 ($\lambda > 405$ mμ) war das Präparat bereits nach einstündiger Belichtung sehr deutlich grau, unter dem Filter Nr. 2 ($\lambda > 436$ mμ) kam erst nach 2 Stunden eine Verfärbung zum Vorschein, während unter den Filtern Nr. 3 ($\lambda > 472$ mμ) und Nr. 4 ($\lambda > 492$ mμ) erst nach zehnstündiger Belichtung ein ganz schwach violetter Anflug des weissen Chlorsilbers zu bemerken war. Bei der Linie 546 mμ (Filter Nr. 5) war auch nach zehnstündiger Belichtung keine Veränderung festzustellen.

Um sich nun über das Verhalten des Chlorkörpers zwischen 436 und 546 mμ noch ein klareres Bild zu machen, wurden die Versuche mit der Nitralampe als Lichtquelle wiederholt. Unter den Filtern Nr. 3 und 4 war das Verhalten dasselbe wie mit der Amalgamlampe. Doch konnte auch noch unter dem als Ersatz für das Trockenfilter Nr. VI hergestellten Filter Nr. 4b, das bis 508 mμ reicht, nach 10 Stunden ein ganz schwacher violetter Anflug beobachtet werden. Sämtliche Versuche wurden mehrere Male wiederholt und führten stets zu dem gleichen Resultat.

Man kann daher die Resultate am Silber- und Chlorkörper des Chlorsilbers in der folgenden Weise zusammenfassen: Beim Silberkörper liegt die spektrale Empfindlichkeitsschwelle zwischen 546 und 576 mμ. Der Chlorkörper mit Äthylen als Akzeptor wird bei 405 und bei 436 mμ in 2 Stunden deutlich zersetzt, aber viel schwächer als der Silberkörper. Die Zersetzung geht bei langen Belichtungszeiten in sehr schwacher Wirkung bis zu 508 mμ. Bei der Wellenlänge 546 mμ liess sich auch bei zehnstündiger Belichtungszeit keine Wirkung des Lichtes auf den Chlorkörper mehr nachweisen. Analog dem Verhalten des Bromsilbers lässt sich also auch beim Chlorsilber eine spektrale Sensibilisierung durch Silberionen feststellen.

Auf einen besonderen Umstand muss noch hingewiesen werden. Wir fanden beim Bromkörper eine Abnahme der spektralen Empfindlichkeit über einen ziemlich breiten Bezirk (436 bis 492 mμ) hinweg; diese Erscheinung kehrt, wie ersichtlich, auch beim Chlorkörper wieder. Beim Silberkörper des $AgCl$ dagegen scheint die spektrale Empfindlichkeitsschwelle wesentlich schärfer zu sein (vgl. S. 290)[1]. Auch konnten so intensiv grauviolette Töne, wie sie beim Silberkörper auftreten, beim Chlorkörper selbst bei Gegenwart von vorzüglichen Akzeptoren (z. B. $TlNO_3$, vgl. S. 305) und bei kleinen Wellenlängen nie beobachtet werden.

Für $AgCl$-Gelatine liegt die spektrale Empfindlichkeitsschwelle nach J. Eggert und W. Noddack[2]) bei 405 mμ, also ganz in Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen bei kürzeren Wellenlängen als bei der $AgBr$-Gelatine (460 mμ).

Dass in unseren Versuchen das $AgCl$ eine, wenn auch sehr schwache Verfärbung bis 508 mμ zeigt, während bei $AgBr$ ein Effekt nur bis 492 mμ zu beobachten war, hängt möglicherweise mit der angewandten Beobachtungsmethode zusammen, indem ein kleiner Schwarzgehalt bei dem rein weissen $AgCl$ leichter zu erkennen ist als ein Umschlagen des Farbtons des gelblichen $AgBr$ ins Graugrüne (vgl. die S. 294 beschriebene Farbänderung beim Beginn der Zersetzung des $AgBr$).

3. Silberchlorid unter alkalischer Lösung (Hydroxydkörper).

Frankenburger[3]) fand, dass ein genügend ausgewaschener Bromkörper, unter $NaOH$ oder Na_2CO_3 belichtet, schon unter dem Rotfilter $\lambda > 615$ mμ deutlich verfärbt wurde, ohne dass eine Bromabspaltung auftrat. Diese Erscheinung wurde im Sinne der Fajanschen Adsorptionsauffassung durch die oberflächliche Bildung von Ag_2O, das, wie gezeigt werden konnte, auch in kompakter Form ebenfalls im äussersten Rot zersetzt wird, gedeutet. Diese Deutung liess eine ähnliche Erscheinung beim Chlorsilber erwarten.

Ein Chlorkörper wurde in der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Weise hergestellt und nach zweimaligem Auswaschen mit $^1/_{10}$ norm. Na_2CO_3-Lösung überschichtet und unter den Trockenfiltern

[1]) Beim Silberkörper des $AgBr$ lässt sich etwas analoges nicht feststellen, da dort bei allen bis jetzt angewandten Spektralbereichen (bis $\lambda > 615$ mμ) eine Zersetzung zu beobachten war.

[2]) Zeitschr. f. Physik **31**, 922 (1925).

[3]) Vgl. II, S. 302.

$\lambda > 576$ mμ und $\lambda > 615$ mμ belichtet; eine Veränderung trat bei sechs- bis achtstündiger Belichtung nicht ein. Dagegen wurde ein durch fünfmaliges Dekantieren ausgewaschener Chlorkörper, unter einer $^1/_{10}$ norm. Na_2CO_3-Lösung mehrfach sowohl unter dem Filter $\lambda > 576$ mμ als auch unter dem Filter $\lambda > 615$ mμ, mit deutlichem grauen Ton zersetzt.

Die spektrale Empfindlichkeit in Gegenwart alkalischer Medien reicht also beim *AgCl* gleich weit wie beim *AgBr*. Dass für das Auftreten des Effektes ein gründliches Auswaschen des Chlorkörpers notwendig war, erklärt sich ungezwungen dadurch, dass das Auswaschen der bereits adsorbierten Cl'-Ionen die Adsorption von OH'-Ionen begünstigt.

d) Spektrale Sensibilisierung durch adsorbierte Anionen.

Bereits im Abschnitt B, III, b wurde darauf hingewiesen, dass die zuerst benutzten Bromakzeptoren: Phenylpropiolsäure, H_2SO_3 und Allylalkohol selbst eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit des Bromkörpers herbeiführen. Sie gaben Sensibilisierungen bis ins Grün (bei Phenylpropiolsäure) und bis ins Rot (bei H_2SO_3 und Allylalkohol).

Die beiden benutzten Säuren bilden schwerlösliche Silbersalze. (Ihre Löslichkeit wurde mit einer Silberkonzentrationskette zu etwa 10^{-4} Mol/Liter ermittelt.) Es ist daher nach der Panethschen Adsorptionsregel wahrscheinlich, dass eine Adsorption ihrer Anionen an der Oberfläche des Bromsilberniederschlages stattfindet, so dass die beobachteten Sensibilisierungen wohl am einfachsten als eine Zersetzung einer dünnen Oberflächenschicht des Silbersalzes des betreffenden Anions zu deuten wären. Zur Prüfung dieser Deutung wurden die unter 4. beschriebenen Versuche an kompakten Präparaten der *Ag*-Salze der Phenylpropiolsäure und H_2SO_3 ausgeführt.

Wegen der Wirkung des Allylalkohols vgl. die Mitteilung von Fajans und Steiner.

Die Versuche wurden nach dem jeweiligen Zusatz der betreffenden Akzeptoren einerseits mit dem unausgewaschenen Bromkörper unter einer etwa $^1/_{45}$ norm. KBr-Lösung, wobei die Oberfläche ziemlich dicht mit Bromionen bedeckt ist, und andererseits mit dem durch fünfmaliges Dekantieren ausgewaschenem Bromkörper unter H_2O ausgeführt. Entsprechend der obigen Adsorptionsvorstellung war bei dem ausgewaschenen Bromkörper unter sonst gleichen Bedingungen der Grad der Zersetzung stärker als beim unausgewaschenen, in bezug

auf die spektrale Empfindlichkeit konnte aber kein Unterschied festgestellt werden.

Es genügt daher im folgenden die Versuche mit dem ausgewaschenen Bromkörper allein zu beschreiben.

Auch hier waren die Effekte schwach und sind deshalb sowohl von Frankenburger wie auch anfangs von uns übersehen worden. Bei der Beobachtung der dem filtrierten Licht ausgesetzten Präparate im roten Dunkelkammerlicht war der Effekt nicht wahrnehmbar, erst die Beobachtung im Tageslicht lässt eine Veränderung der Oberfläche des belichteten Präparates erkennen. Das unbelichtete Bromsilber ist rein und leuchtend weisslich gelb, während die belichteten Präparate stets einen graugrünen Schimmer zeigten. Denselben Farbton erhält man, wenn man unbelichtetes Bromsilber wenige Minuten dem diffusen Tageslicht bei einigermassen hellem Himmel aussetzt; man kann diesen Farbton vielleicht daher passend als „Anlauffarbe" bezeichnen. Die Beobachtung im Tageslicht muss ziemlich rasch geschehen, weil der unbelichtete Vergleichskörper das belichtete Präparat schnell einholt, und dann der Effekt übersehen wird.

Die Effekte bei Wellenlängen $\lambda > 508$ mμ waren am schwächsten bei der Phenylpropiolsäure, etwas stärker bei der schwefligen Säure und verhältnismässig am stärksten beim Allylalkohol. Auch bei ausgedehnten Belichtungszeiten (bis zu 24 Stunden unter der Nitralampe) liess sich der Effekt nicht wesentlich verstärken. Er unterschied sich auch dann noch von den deutlichen und kräftigeren Zersetzungen, die man schon nach etwa 6 Stunden unter dem Filter Nr. X (λ 425 bis 490 mμ) erhielt, die bereits von Frankenburger beschrieben und als Zersetzung des Bromsilbers selbst nachgewiesen worden sind.

1. Versuche mit Phenylpropiolsäure.

Zu 5 cm³ $^1/_5$ norm. KBr-Lösung wurde vor der Fällung mit 4 cm³ $^1/_5$ norm. $AgNO_3$ 1 cm³ einer gesättigten Lösung von Phenylpropiolsäure zugesetzt. Die Phenylpropiolsäure war ein Kahlbaumsches Präparat, das zur Reinigung zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert wurde. Zur Ermittlung der Konzentration wurde die gesättigte Lösung mit $NaOH$ und Phenolphtalein als Indikator in der Hitze titriert, die Titration ergab einen Gehalt von etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, so dass bei den Versuchen der Gehalt an Phenylpropiolsäure in der überstehenden Lösung etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter betrug.

Eine Verfärbung des belichteten Präparates konnte nach 10 Stunden unter dem Filter λ 508 bis 540 mμ festgestellt werden, während bei den

beiden langwelligeren Filtern auch nach achtstündiger Belichtung keine Spur einer Veränderung des rein hellgelben Farbtons des Bromsilbers zu beobachten war.

Es wurde dann noch der Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration au diesen Effekt untersucht. Während sie bei den eben beschriebenen Versuchen etwa 10^{-3} Mol/Liter betrug, wurde sie in einem Teil der Versuche durch Zusatz von Na_2CO_3 auf etwa 10^{-6} Mol/Liter abgeschwächt und in einem anderen Teil durch Zusatz von H_2SO_4 auf etwa 10^{-1} Mol/Liter erhöht. Die Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration wurde mit geeigneten Indikatoren wie Methylorange und Methylrot ausgeführt durch kolorimetrischen Vergleich mit einem Gemisch aus Zitronensäure und Na_2HPO_4 von bekanntem Wasserstoffionengehalt[1]).

Bei einer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 10^{-6} Mol/Liter konnte der auch bei 10^{-3} Mol/Liter $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration auftretende Effekt etwas verstärkt werden, während er bei einer Konzentration von 10^{-1} Mol/Liter völlig zum Verschwinden gebracht wurde. Ist die Vorstellung richtig, dass die Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit gegen Äthylen als Akzeptor durch adsorbierte Anionen der Phenylpropiolsäure verursacht wird, so ist der Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration leicht verständlich. Denn mit steigender Konzentration an $H^{\cdot}$-Ionen geht die Konzentration der Anionen in der Lösung zurück, so dass deren Adsorption am Bromsilber beeinträchtigt wird. Dagegen trat unter dem Filter λ 425 bis 490 mμ, unabhängig von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration immer deutliche Zersetzung ein.

2. Versuche mit schwefliger Säure.

Die schweflige Säure wurde aus Natriumbisulfitlauge und konzentrierter H_2SO_4 hergestellt, in destilliertes Wasser eingeleitet und dann noch einmal zur Reinigung durch Kochen übergetrieben und in Leitfähigkeitswasser aufgefangen. Die benutzte Lösung wurde mit Methylorange und $NaOH$ titriert; sie enthielt etwa 10^{-1} Mol/Liter H_2SO_3. Da wieder auf 10 cm Versuchslösung 1 cm der Stammlösung kam, war die Konzentration des Akzeptors im Versuch etwa 10^{-2} Mol/Liter H_2SO_3.

Hier zeigte sich eine schwache, aber stets auftretende Veränderung der Farbe des belichteten Präparats unter den Filtern $\lambda > 615$ mμ, $\lambda > 576$ mμ und λ 508 bis 540 mμ.

Der Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration wurde hier nicht untersucht.

---

[1]) T. C. Mc. Ilvaine, Journ. of Biol. Chemie **49**, 183 (1921).

3. Versuche mit Allylalkohol.

Der zu den Versuchen benutzte Allylalkohol wurde in bekannter Weise aus Glycerin und Oxalsäure hergestellt und durch Destillation gereinigt. Es wurden etwa 0·1 cm³ Allylalkohol bei jedem Versuch vor der Fällung hinzugefügt, so dass bei einem spez. Gewicht von 0·872 des Allylalkohols die Konzentration in den 10 cm zum Versuch benutzter Lösung schliesslich etwa 10^{-1} Mol/Liter an Allylalkohol betrug.

Belichtet wurde zunächst unter dem Filter Nr. VI (λ 508 bis 540 mμ). Nach etwa achtstündiger Belichtung liess sich in stets reproduzierbarer Weise eine schwache, aber deutliche Verfärbung beobachten. Auch unter dem Orangefilter $\lambda > 576$ mμ und sogar unter dem Rotfilter $\lambda > 615$ mμ traten selbst bei kürzeren Belichtungszeiten, entsprechend der grösseren Lichtstärke der Lichtquelle in diesem Gebiet und der grösseren Durchlässigkeit der Filter, die Effekte deutlich in Erscheinung.

4. Spektrale Empfindlichkeit von phenylpropiolsaurem-Ag und Ag_2SO_3 (vgl. C, d).

Das im Überschuss von Silbernitrat gefällte phenylpropiolsaure Silber ist im unzersetzten Zustande weiss mit einem ganz schwachen Stich ins Gelbe. Das so gefällte Salz wurde durch zweimaliges Dekantieren gewaschen und unter dem Grünfilter λ 508 bis 540 mμ belichtet; nach einiger Zeit trat eine deutliche Rosafärbung auf. Unter dem Filter $\lambda > 576$ mμ konnte eine Farbänderung nicht beobachtet werden. Die spektrale Empfindlichkeit des phenylpropiols.-Ag ist also dieselbe wie bei Bromsilber unter einer Lösung von Phenylpropiolsäure.

Die Lichtzersetzlichkeit von Ag_2SO_3 ist schon längere Zeit bekannt[1]), doch sind alle Versuche bisher nur in unzerlegtem Licht ausgeführt worden. H_2SO_3 wurde mit einem Überschuss von $AgNO_3$ gefällt und das ausgefällte weisse Salz durch zweimaliges Dekantieren gewaschen. Die Fällung im Überschuss von Silbernitrat ist erforderlich, da bei Überschuss von H_2SO_3 das Salz in Ag und H_2SO_4 übergeht[2]). Bei der Belichtung des Ag_2SO_3 unter den Filtern λ 508 bis 540 mμ, $\lambda > 576$ mμ und $\lambda > 615$ mμ, trat eine deutliche Zersetzung mit grauer Farbe ein. Das Silbersulfit verhält sich also in seiner spektralen Empfindlichkeit wie das Bromsilber unter schwefligsaurer Lösung. Für die Diskussion dieser Ergebnisse vgl. die nachfolgende Mitteilung von Fajans und Steiner.

[1]) W. H. Sodeau, Chemical News **65**, 102 (1892).

[2]) Abegg, Handb. d. anorg. Chemie [II], **1**, 714 (1908).

e) Spektrale Sensibilisierung durch Thalloionen.

Nach der von Fajans entwickelten Ansicht wird die erhöhte Lichtempfindlichkeit von Bromsilber in Gegenwart überschüssiger Silberionen durch Adsorption der letzteren mitbedingt und zwar wird, wie die Versuche von Frankenburger zeigen, durch die adsorbierten Silberionen die spektrale Empfindlichkeit des Bromsilbers stark nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Es liegt die Frage nahe, ob auch fremde Kationen einen ähnlichen Einfluss auszuüben vermögen. Das ist am ehesten bei solchen Kationen zu erwarten, die wie das Silberion an der Halogensilberoberfläche angelagert werden können. Am geeignetsten in dieser Hinsicht scheinen daher das Thalloion und Bleiion zu sein und der Einfluss des ersteren[1]) wurde eingehend untersucht.

Die Adsorbierbarkeit des $Tl^{\cdot}$-Ions am $AgBr$ und $AgCl$ war auf Grund der Adsorptionsregel sehr wahrscheinlich und ist inzwischen im hiesigen Laboratorium von H. M. Weir[2]) eindeutig nachgewiesen worden.

1. Versuche mit Thalloionen.

α) Analytische Prüfung der verwandten Thallosalzpräparate. Die weitgehende analytische Ähnlichkeit zwischen Silber- und Thalloion lässt erwarten, dass die käuflichen Thallosalzpräparate durch kleine Mengen Silber verunreinigt sind. Eine derartige Verunreinigung musste aber für die nachfolgenden Versuche vermieden werden, da nach Fajans und Frankenburger (loc. cit.) schon eine kleine Menge von Silberionen zur Ausbildung eines Silberkörpers führt. Ein durch Silber verunreinigtes Präparat würde dann eine Sensibilisierung durch Thallium vortäuschen.

Bei den ersten Versuchen benutzten wir ein $TlNO_3$-Präparat von Kahlbaum; dieses wurde einmal umkristallisiert und dann auf folgende Weise auf Silber geprüft.

Eine Lösung von $TlNO_3$ von bestimmter Konzentration wurde mit einer solchen Menge einer KCl-Lösung versetzt, dass das Löslichkeitsprodukt von $TlCl$ (10^{-4}, während das von $AgCl$ 10^{-10} beträgt) noch nicht erreicht wurde, also $TlCl$ noch nicht ausfallen konnte. Die Lösung, deren Gehalt an $TlNO_3$, also auch an etwaiger Verunreinigung durch Silber, gleich dem Gehalt der zu den photochemischen Versuchen ver-

[1]) Die mit Bleiionen ausgeführten Versuche gaben keine ganz übersehbaren Resultate und es sei hier nur erwähnt, dass ein Einfluss der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen auf die spektrale Empfindlichkeit des $AgBr$ nicht nachgewiesen werden konnte. Näheres vgl. die Diss. des Verfassers.

[2]) Diss. München 1926.

wandten Lösungen war, wurde nach Zusatz von HNO_3 und KCl im Nephelometer auf Silber geprüft. Die ganze Prüfung bestand aus drei Versuchsreihen, in welchen folgende mit KCl versehene Lösungen untersucht wurden: 1. drei Röhrchen mit abnehmenden Mengen $AgNO_3$ ohne $TlNO_3$-Zusatz, um die Empfindlichkeitsgrenze der Methode zu prüfen; 2. drei Röhrchen mit den gleichen abnehmenden Mengen $AgNO_3$ unter Zusatz von $TlNO_3$, um zu prüfen, ob die Gegenwart des $Tl^{\cdot}$-Ions die Ausfällung des $AgCl$ nicht stört; 3. eine $TlNO_3$-Lösung von derselben Konzentration wie in der Reihe 2, aber ohne $AgNO_3$-Zusatz. Bei dem für die photochemischen Versuche benutzten Präparate wurde diese Prüfung mehrere Male mit dem gleichen Resultat vorgenommen. Ein Beispiel ist in der Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

Nr. des Röhrchens	Zusammensetzung der im Nephelometer untersuchten Mischung	Prüfung im Nephelometer
1	1 cm³ 10^{-3} norm. $AgNO_3$ + 1 cm³ konz. HNO_3 + 7 cm³ H_2O + 1 cm³ 10^{-2} norm. KCl	sehr stark getrübt
2	1 cm³ 10^{-4} norm. $AgNO_3$ + 1 cm³ konz. HNO_3 + 7 cm³ H_2O + 1 cm³ 10^{-2} norm. KCl	schwach, aber noch deutlich getrübt
3	1 cm³ 10^{-5} norm. $AgNO_3$ + 1 cm³ konz. HNO_3 + 7 cm³ H_2O + 1 cm³ 10^{-2} norm. KCl	Trübung nicht erkennbar
4	2 cm³ $^1/_5$ norm. $TlNO_3$ + 1 cm³ 10^{-3} norm. $AgNO_3$ + 1 cm³ konz. HNO_3 + 5 cm³ H_2O + 1 cm³ 10^{-2} norm. KCl	wie Nr. 1
5	2 cm³ $^1/_5$ norm. $TlNO_3$ + 1 cm³ 10^{-4} norm. $AgNO_3$ + 1 cm³ konz. HNO_3 + 5 cm³ H_2O + 1 cm³ 10^{-2} norm. KCl	wie Nr. 2
6	2 cm³ $^1/_5$ norm. $TlNO_3$ + 1 cm³ 10^{-5} norm. $AgNO_3$ + 1 cm³ konz. HNO_3 + 5 cm³ H_2O + 1 cm³ 10^{-2} norm. KCl	wie Nr. 3
7	2 cm³ $^1/_5$ norm. $TlNO_3$ + 1 cm³ konz. HNO_3 + 6 cm³ H_2O + 1 cm³ 10^{-2} norm. KCl	Trübung nicht erkennbar

Aus obiger Zusammenstellung geht folgendes hervor: Die Versuche Nr. 1 bis 3 zeigen, dass die Methode noch gestattet, eine $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 10^{-5} Mol/Liter in der im Nephelometer untersuchten Mischung nachzuweisen. Aus Nr. 4 bis 6 folgt, dass die Gegenwart von $TlNO_3$ den Nachweis des Silbers nicht stört. Versuch Nr. 7 zeigt dann, dass die bei den Belichtungsversuchen benutzte Lösung sicherlich weniger als 10^{-5} Mol/Liter an $Ag^{\cdot}$-Ionen als Verunreinigung enthält.

Das $TlNO_3$-Präparat wurde ausserdem mit H_2S geprüft. Die schwach salpetersaure Lösung von $TlNO_3$ wurde mit H_2S gesättigt. Es trat eine ganz schwache Gelbfärbung der Lösung ein, die entweder von der möglicherweise vorhandenen Silberverunreinigung oder auch von Spuren von Blei herrühren kann. Wegen ihrer Kleinheit liess sich diese Verunreinigung analytisch nicht weiter erfassen.

Der grössere Teil der Versuche wurde mit einem besonders sorgfältig gereinigten Präparat von $TlCl$ vorgenommen, das zur Atomgewichtsbestimmung des Thalliums gedient hatte[1]) und uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. Hönigschmid überlassen wurde. Das $TlCl$ wurde für unsere Versuche in das löslichere Sulfat durch Abrauchen mit H_2SO_4 überführt. Das Präparat war bereits von Prof. Hönigschmid mit H_2S auf Blei und Silber untersucht worden. Eine Lösung des Tl-Salzes zeigte nach tagelangem Stehen in einer H_2S-Atmosphäre keine Veränderung. Auch das von uns aus dem $TlCl$ hergestellte Tl_2SO_4-Präparat wurde mit H_2S geprüft, ohne dass bei mehrstündigem Stehen in einer H_2S-Atmosphäre sich irgendeine Veränderung nachweisen liess.

Bei den Versuchen verhielten sich die beiden Präparate verschiedener Herkunft ganz gleichartig.

β) Spektrale Empfindlichkeit des Bromsilbers unter Thallosalzlösungen. Um das dem Silberkörper ähnliche lichtempfindliche System, nämlich eine mit Thalloionen bedeckte $AgBr$-Oberfläche, herzustellen, war es am besten von einem Bromkörper auszugehen, diesen sorgfältig auszuwaschen und unter einer Lösung von Thallosalz zu belichten. Wenn auch in den Höhlungen des schwammigen Niederschlages, in die das Waschwasser nicht eindringt, der Bromkörper erhalten bleibt[2]), so ist das nicht störend, da es für den Nachweis einer spektralen Sensibilisierung durch Thalloionen genügt, wenn einige Stellen der Oberfläche frei von überschüssigen Bromionen und mit Thalloionen bedeckt sind. Dabei bietet dieser Weg die Sicherheit, dass es auch nicht stellenweise zur Ausbildung des spektral so empfindlichen Silberkörpers kommen kann.

5 cm³ $^1/_5$ norm. KBr wurden mit 4 cm³ $^1/_5$ norm. $AgNO_3$ gefällt und die Fällung durch fünfmaliges Dekantieren ausgewaschen; der Niederschlag wurde dann mit einer Thallosalzlösung ($TlNO_3$ oder Tl_2SO_4) überschichtet, deren Konzentration an Thalloionen etwa $4 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter betrug.

---

[1]) O. Hönigschmid, L. Birkenbach und E. Kothe, Münchner Akademieberichte. 1922.

[2]) II, S. 283.

Die so hergerichteten Präparate wurden mit der Nitralampe unter den Trockenfiltern λ 508 bis 540 mμ, $\lambda > 576$ mμ und $\lambda > 615$ mμ belichtet. Unter allen Filtern trat eine deutliche Zersetzung ein, die sich durch einen braunen Farbton von der Zersetzung des reinen Bromsilbers unterschied. Diese andersartige Zersetzungsfarbe tritt besonders auffällig in Erscheinung, wenn man Bromsilber unter Thallosalzlösung stark, z. B. im unzerlegten Tageslicht, zersetzt und zwar wird die Oberfläche tief rotbraun bis braunviolett.

Die naheliegende Vermutung, dass dieser Farbton von einer chemischen Sekundärreaktion herrührt, konnte experimentell bestätigt werden. Wie sich aus dem folgenden ergibt, wird die Färbung hervorgerufen durch Thallihydroxyd, das aus dem Thallosalz an der Oberfläche des Bromsilbers durch Oxydationswirkung des bei der Lichtzersetzung freiwerdenden Broms gebildet wird. Die leichte Oxydierbarkeit der Thallosalze durch Brom bzw. Bromwasser ist bekannt und wird einer massanalytischen Bestimmungsmethode zugrunde gelegt[1]). Die Thallisalze sind aber in neutraler und selbst in schwach saurer Lösung leicht hydrolysierbar[2]); die Hydrolyse tritt bei gelindem Erwärmen unter Ausscheidung von braunem Thallihydroxyd ein. Versetzt man eine Thallosalzlösung mit Bromwasser, so verschwindet sofort die gelbe Farbe des Broms; bei gewöhnlicher Temperatur tritt aber sonst keine weitere Veränderung der nunmehr klaren farblosen Lösung ein. Ganz anders war aber das Verhalten, als ein unbelichteter, unter einer $TlNO_3$-Lösung befindlicher Bromsilberniederschlag bei rotem Dunkelkammerlicht zwecks Oxydation zum Thallisalz mit Bromwasser versetzt wurde und im Dunkeln stehen blieb. Bereits nach einer halben Stunde bekam der Niederschlag einen bräunlichen Anflug, nach etwa 3 Stunden zeigte sich besonders an den Stellen, wo der Niederschlag mit der Glaswand in Berührung war, derselbe braunviolette Ton wie ihn die belichteten Präparate aufwiesen. Die Hydrolyse des Thallisalzes, die in der Lösung nur bei höherer Temperatur zur Ausscheidung des Hydroxydes führt, kommt also in Berührung mit dem Niederschlag, wenn auch mit kleinerer Geschwindigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Vorschein. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Lichtzersetzung, wo das entstehende Brom unmittelbar an der die Hydrolyse begünstigenden Oberfläche in statu nascendi oxydierend wirken kann, sich derselbe Vorgang abspielt. Man kann also nun umgekehrt das Auftreten dieser

[1]) K. Sponholz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**, 519 (1892).

[2]) F. P. Treadwell, Analyt. Chem. I. Bd., 3. Aufl., 1904, S. 412.

braunvioletten Farbe als Nachweis des Broms und somit als Nachweis auch der photochemischen Zersetzung ansehen.

Aus dem obigen kann man also schliessen, dass der Bromsilberniederschlag unter der Thallosalzlösung eine spektrale Sensibilisierung bis zu Wellenlängen $\lambda > 615\ m\mu$ erfährt. Auch das Silberion sensibilisiert bis zur gleichen Wellenlänge und es liess sich leider ein Unterschied spektral nicht nachweisen, da oberhalb 615 $m\mu$ keine geeigneten Filter mehr zur Verfügung standen. Um so wichtiger war die Frage, ob die Wirkung des Thallosalzes nicht doch von spurenhaften Verunreinigungen durch Silber herrührt, denn es konnte oben nur festgestellt werden, dass die Konzentration der etwa als Verunreinigung vorhandenen Silberionen in den bei den Versuchen benutzten Lösungen unter 10^{-5} Mol/Liter lag.

Um diese Frage zu beantworten wurde zunächst geprüft, bei welcher kleinsten Konzentration an überschüssigen Silberionen eine Sensibilisierung festzustellen ist. Ein gründlich ausgewaschener Bromkörper, über welchem sich die Gleichgewichtskonzentration an Br'-Ionen und $Ag^{\cdot}$-Ionen von $10^{-6.5}$ Mol/Liter einstellt, wurde mit steigenden Mengen von $Ag^{\cdot}$-Ionen versetzt und mit Äthylen als Akzeptor unter dem Orangefilter $\lambda > 576\ m\mu$ (Nitralampe), 6 Stunden belichtet. Es ergab sich folgendes:

Tabelle 6.

$Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration in Mol/Liter	Verhalten unter dem Filter $\lambda > 576\ m\mu$
$10^{-6.5}$	Unverändert rein gelb wie das unbelichtete Vergleichspräparat
etwa $2 \cdot 10^{-6}$	Unverändert rein gelb wie das unbelichtete Vergleichspräparat
„ 10^{-5}	Ganz schwach grau gefärbt
„ 10^{-4}	Deutlich grau gefärbt

Daraus geht klar hervor, dass der bei der Thalliumsensibilisierung benutzte ausgewaschene Bromkörper seine erhöhte Empfindlichkeit nur dann den Silberionen verdanken kann, wenn deren Konzentration über dem Niederschlag grösser als $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter ist. Da die analytische Prüfung der benutzten $TlNO_3$-Lösung nur ergab, dass eine Verunreinigung durch $Ag^{\cdot}$-Ionen sicherlich unterhalb 10^{-5} Mol/Liter lag, so wäre es denkbar, dass die sensibilisierende Wirkung in den obigen Versuchen doch durch Anwesenheit von $Ag^{\cdot}$-Ionen bedingt sei. Versetzt man aber die $TlNO_3$-Lösung von vornherein mit 10^{-5} Mol/Liter Br'-Ionen, entsprechend 10^{-8} Mol/Liter $Ag^{\cdot}$-Ionen, so kann man sicher sein, dass sich

jetzt in dieser Lösung über einem ausgewaschenen Bromsilberniederschlag ein kleiner Bromionenüberschuss befindet, d. h. dass die $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration unterhalb der Gleichgewichtskonzentration über reinem $AgBr$ von $10^{-6 \cdot 5}$ Mol/Liter, also erst recht unter $2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter liegt, bei der eine Sensibilisierung durch $Ag^{\cdot}$-Ionen nicht mehr auftritt. Da nun, wie gleich gezeigt wird, die Zersetzung des Bromsilbers unter dem Filter $\lambda > 576$ mμ (Nitralampe) in derselben Stärke erhalten bleibt, wenn man die überstehende $TlNO_3$-Lösung mit 10^{-5} Mol/Liter Br'-Ionen versetzt, wie wenn man sie ohne Zusatz verwendet, kann die sensibilisierende Wirkung der benutzten Tl-Präparate nicht einer Verunreinigung durch $Ag^{\cdot}$-Ionen, sondern muss den $Tl^{\cdot}$-Ionen zugeschrieben werden.

Ein Akzeptor wurde bei den Versuchen mit Thalloionen nicht zugefügt, da die oben angegebene Sekundärreaktion zeigt, dass Thallosalz selbst ein ausgezeichneter Akzeptor ist. Der stets zum Vergleich mitbelichtete Bromkörper hatte Äthylen als Akzeptor.

Der ausgewaschene Bromkörper wurde bei verschiedenen vorgegebenen Konzentrationen an Thallo-, Brom- und Silberionen unter dem Filter $\lambda > 576$ mμ (Nitralampe, 6 Stunden Belichtungszeit) auf seine Empfindlichkeit hin geprüft. Alle Versuche wurden einige Male wiederholt und führten stets zu denselben Resultaten, die in der Tabelle 7 zusammengestellt sind.

Tabelle 7. Verhalten des ausgewaschenen Bromkörpers bei verschiedenen $Tl^{\cdot}$-, Br'- und $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen in der überstehenden Lösung, belichtet unter dem Filter $\lambda > 576$ mμ.

Nr.	$Tl^{\cdot}$-Ionenkonzentration Mol/Liter	Br'-Ionenkonzentration Mol/Liter	$Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration Mol/Liter	Aussehen der Präparate im Tageslicht
1	$4 \cdot 10^{-2}$	—	—	Alle drei Präparate sind nach dreistündiger Belichtung in der gleichen Weise deutlich graubraun verfärbt
2	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-6}	—	
3	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}	—	
4	$4 \cdot 10^{-2}$	—	10^{-6}	Ebenso verfärbt wie die Präparate Nr. 1 bis 3
5	$4 \cdot 10^{-2}$	—	10^{-5}	
6	10^{-3}	—	—	Schwach graugelb
7	10^{-4}	—	—	Unverändert rein gelb
8	10^{-3}	10^{-4}	—	
9	10^{-4}	10^{-3}	—	

Die Versuche 1 bis 3 zeigen die schon hervorgehobene wichtigste Tatsache, dass die Sensibilisierung durch die Thallosalzlösung nicht

beeinträchtigt wird, wenn der Lösung eine die Ausbildung des Silberkörpers sicher ausschliessende Bromionenmenge (10^{-5} Mol/Liter) zugefügt wird. Höher als bis 10^{-5} Mol/Liter kann man mit der Br'-Ionenkonzentration bei einer $Tl^{\cdot}$-Ionenkonzentration von $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter nicht gehen, da sich sonst $TlBr$ ausscheidet und den Versuch stört.

Die Versuche 4 und 5 zusammen mit 1 ergeben, dass durch eine $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 10^{-5} Mol/Liter der Effekt nicht verstärkt wird. Auch hieraus kann man wohl schliessen, dass der Effekt vom Thallium herrührt. Freilich ist dieser Schluss nicht so zwingend wie der vorhergehende bei Zusatz von Br'-Ionen; es wäre möglich, dass schon bei einer Konzentration an $Ag^{\cdot}$-Ionen zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-5} Mol/Liter eine merkliche Sensibilisierung stattfindet und dass die Vermehrung der $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration um weitere 10^{-5} Mol/Liter den Effekt nicht mehr wesentlich verstärkt.

Versuch 6 und 7 dienen zur Feststellung der Konzentration, bis zu welcher ein Einfluss des Thalloions bemerkbar ist. Bei 10^{-3} Mol/Liter ist noch ein schwacher Effekt nachzuweisen, während bei 10^{-4} Mol/Liter die Wirkung unmerkbar ist. Diese Abhängigkeit von der $Tl^{\cdot}$-Ionenkonzentration ist erklärlich, denn die Stärke des Effektes ist natürlich proportional der Bedeckung der Oberfläche mit Thalloionen, und diese geht wieder parallel mit der Konzentration an $Tl^{\cdot}$-Ionen in der überstehenden Lösung. Dass der Effekt bereits bei 10^{-4} verschwindet, während $Ag^{\cdot}$-Ionen noch bei 10^{-5} Mol/Liter wirken, erscheint plausibel, da das $Tl^{\cdot}$-Ion wesentlich schwächer als das $Ag^{\cdot}$-Ion am $AgBr$ adsorbiert wird, wie das Weir[1]) in Übereinstimmung mit dem Umstand, dass die Löslichkeit des $TlBr$ (10^{-3} Mol/Liter) viel grösser als die des $AgBr$ ($10^{-6 \cdot 5}$ Mol/Liter) ist, durch direkte Versuche nachweisen konnte.

Versuch Nr. 8 zeigt, dass bei Gegenwart von 10^{-4} Mol/Liter Br'-Ionen der Effekt auch schon bei 10^{-3} Mol/Liter Thalloionen verschwindet. Diese Tatsache ist wohl durch die erhebliche Adsorption der Bromionen zu erklären. Es kommt dann zur Ausbildung eines etwas anders gebauten Systems, es sitzen hier die Thalloionen nicht mehr direkt auf der normalen Gitteroberfläche des Bromsilbers, sondern es ist dazwischen noch eine Schicht von Br'-Ionen vorhanden. Versuch Nr. 9 besagt nichts neues im Vergleich mit Nr. 7 oder 8.

Die Versuche 4 bis 9 sind stets mit 1 als Vergleichspräparat zusammen belichtet worden. Als weiteres Vergleichspräparat diente ein im Dunkeln gehaltener Bromkörper.

---

[1]) Diss. München 1926.

Aus allen obigen Versuchen kann geschlossen werden, dass Silberbromid durch adsorbierte Thalloionen bis zu $\lambda > 615$ mμ sensibilisiert wird.

γ) Einfluss von Wasserstoffionen auf die Sensibilisierung durch Thalloionen. In einer weiteren Reihe von Versuchen wurde noch der Einfluss von $H^{\cdot}$-Ionen auf die Sensibilisierung durch Thalloionen untersucht.

Ein ausgewaschener Bromkörper befand sich unter einer Thallonitratlösung, die Konzentration an Thalloionen war wieder $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter. Es wurde H_2SO_4 in verschiedener Konzentration zugesetzt. Die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen sind in Tabelle 8 angegeben. Die Belichtungszeit unter der Nitralampe mit dem Filter $\lambda > 576$ mμ betrug 6 Stunden.

Tabelle 8.

Nr.	$Tl^{\cdot}$-Ionenkonzentration Mol/Liter	$H^{\cdot}$-Ionenkonzentration Mol/Liter	Aussehen der Präparate im Tageslicht
1	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	Unverändert rein gelb
2	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	Schwach verfärbt (bräunlich gelb)
3	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}	
4	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-6}	Alle in der gleichen Weise kräftig graubraun
5	$4 \cdot 10^{-2}$	—	

Eine $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 10^{-4} Mol/Liter übt noch keinen Einfluss aus; erst bei 10^{-3} Mol/Liter ist eine merkliche Abschwächung des Effekts vorhanden, der schliesslich bei 10^{-2} Mol/Liter völlig verschwindet.

Für diesen Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionen lassen sich zwei Gründe angeben. Einmal wird, ähnlich wie beim sauren Silberkörper (vgl. S. 287) eine Austauschadsorption zwischen $H^{\cdot}$-Ionen und $Tl^{\cdot}$-Ionen stattfinden, dann wird die saure Reaktion die sekundäre Bildung von Thallihydroxyd verhindern, das durch seine kräftige Farbe den Effekt verstärkt.

δ) Spektrale Empfindlichkeit von $AgCl$ unter Thallosalzlösungen. Die beim Bromsilber aufgefundene Sensibilisierung durch Thalloionen und die Übertragung der $Ag^{\cdot}$-Ionensensibilisierung auf das Silberchlorid legen die Frage nahe, ob das $Tl^{\cdot}$-Ion auch beim Chlorsilber sensibilisierend wirkt.

Ein Chlorkörper wurde durch fünfmaliges Dekantieren ausgewaschen und unter einer $TlNO_3$ oder Tl_2SO_4-Lösung belichtet. Die $Tl^{\cdot}$-Ionenkonzentration in der überstehenden Lösung betrug $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter. Als Chlorakzeptor wirkte wieder das Thallosalz selbst.

Die Belichtung geschah unter Flüssigkeitsfiltern in Verbindung mit der Amalgam- und der Nitralampe und zwar wurden dieselben Filter wie bei dem meistens in Parallelversuchen untersuchten Chlorkörper mit Äthylen als Akzeptor verwandt. Unter allen Filtern war das Verhalten der Präparate übereinstimmend und es besteht somit zwischen dem Chlorkörper mit Äthylen als Akzeptor und dem ausgewaschenen Chlorkörper unter $TlNO_3$-Lösung kein Unterschied in der spektralen Empfindlichkeit, der mit unseren Versuchsmethoden noch beobachtbar wäre.

Nur ist die Zersetzungsfarbe bei längerer Belichtung unter $TlNO_3$-Lösung eine andere als beim gewöhnlichen Chlorkörper. Es macht sich nämlich auch hier der schon beim Bromsilber auftretende braunviolette Ton bemerkbar, der dort als eine sekundäre Bildung von Thallihydroxyd nachgewiesen wurde. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, dass dieser Farbton auch hier auf die gleiche Weise zustande kommt, nur dass hier nicht Brom, sondern das photochemisch gebildete Chlor $Tl^{\cdot}$ zu $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert.

C. Zusammenfassung.

Im Anschluss an eine Untersuchung von Fajans und Frankenburger werden bindemittelfreie Präparate von $AgBr$ und $AgCl$ in Gegenwart verschiedener adsorbierbarer Stoffe an Hand der direkten Verfärbung auf ihre spektrale Empfindlichkeit untersucht. Hierbei ergaben sich die folgenden Resultate:

a) Die von Fajans und Frankenburger nachgewiesene spektrale Sensibilisierung des $AgBr$ in Gegenwart überschüssiger $Ag^{\cdot}$-Ionen (Silberkörper) bleibt auch in saurer Lösung ($H^{\cdot}$-Ionenkonzentration etwa 10^{-4} Mol/Liter) erhalten. Dadurch ist der mögliche Einwand, dass es sich um eine Sensibilisierung nicht durch adsorbierte $Ag^{\cdot}$-Ionen, sondern durch Spuren von OH'-Ionen (vgl. c, 3) handelt, beseitigt.

b) Die spektrale Empfindlichkeit des Bromkörpers (Überschuss von Br'-Ionen) in neutraler und saurer Lösung mit Äthylen als Bromakzeptor wurde als gleich befunden. Beginnend mit 492 mμ, wo eine sehr schwache Zersetzung der Bromkörper eintrat, verstärkte sich der Effekt mit abnehmender Wellenlänge langsam und war bei 436 mμ kräftig.

c) Die beim Bromsilber aufgefundenen Sensibilisierungen finden sich zum grössten Teil beim Chlorsilber wieder.

1. Der Silberkörper des Chlorsilbers wird bei der Wellenlänge 546 mμ sehr kräftig zersetzt, während bei 576 mμ auch bei sehr

langen Belichtungszeiten keine Einwirkung des Lichtes mehr festgestellt werden konnte.

2. Beim Chlorkörper (in neutraler oder saurer Lösung, Äthylen als Akzeptor) setzt die spektrale Empfindlichkeit nicht so scharf ein wie beim Silberkörper. Der Chlorkörper ist bei $\lambda > 405$ mμ sehr empfindlich und wird auch bei 436 mμ merklich zersetzt. Die Empfindlichkeit nimmt bei grösseren Wellenlängen stark ab, war aber in sehr schwacher Wirkung noch unter einem Filter mit der kurzwelligen Grenze 508 mμ zu beobachten. Bei 546 mμ war kein Effekt mehr festzustellen.

3. Der gründlich ausgewaschene unter Na_2CO_3-Lösung befindliche Chlorkörper (Hydroxydkörper) zersetzte sich unter dem Rotfilter $\lambda >$ 615 mμ. Die Sensibilisierung durch alkalische Medien reicht daher beim $AgCl$ ebenso weit wie in den Versuchen von Frankenburger beim $AgBr$. Dieser Umstand spricht sehr zugunsten der Vorstellung von Fajans und Frankenburger, dass es sich dabei um eine oberflächliche Bildung und Zersetzung von Ag_2O handelt.

d) In Gegenwart von Phenylpropiolsäure bzw. H_2SO_3, die beide schwerlösliche Silbersalze bilden, erwies sich das $AgBr$ noch im Gebiet 508 bis 540 mμ bzw. $\lambda > 615$ mμ als empfindlich. Die Silbersalze der betreffenden Säuren zeigen dieselbe spektrale Empfindlichkeitsschwelle, so dass auch hier in Analogie zu der OH'-Ionenwirkung die Deutung der Sensibilisierung des $AgBr$ im Sinne der Bildung und Zersetzung eine Adsorptionsschicht von phenylpropiolsaurem Silber bzw. Ag_2SO_3 wahrscheinlich ist.

e) 1. Ein Einfluss von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen auf die spektrale Empfindlichkeit von $AgBr$ konnte nicht nachgewiesen werden.

2. In Gegenwart von $Tl^{\cdot}$-Ionen ist das $AgBr$ (ausgewaschener Bromkörper) noch unter dem Rotfilter $\lambda > 615$ mμ empfindlich. Das freiwerdende Brom oxydiert dabei in sekundärer Reaktion des Thallium-(1)-ion zum Thallium-(3)-ion. Infolge hydrolytischer Bildung von $Tl(OH)_3$ auf der Oberfläche des $AgBr$ ist deshalb die Verfärbung unter $Tl^{\cdot}$-Lösungen eine andere als etwa unter Äthylenlösung.

Beim $AgCl$ konnte eine Sensibilisierung durch $Tl^{\cdot}$-Ionen nicht nachgewiesen werden.

Zum Schluss möchte ich meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. K. Fajans für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre weitere Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen. Auch Herrn Prof. Dr. K. F. Herzfeld danke ich für manchen wertvollen Ratschlag.

München, Chem. Lab. d. Bayer. Akademie d. Wiss., Physik.-chem. Abtlg.

Bemerkungen zur spektralen Sensibilisierung des Silberbromids und Silberchlorids durch adsorbierte Ionen.

Von

K. Fajans und W. Steiner.

(Eingegangen am 9. 12. 26.)

1. Die Resultate der voranstehend beschriebenen Versuche von Steiner[1]), die eine Fortsetzung einer Untersuchung von Frankenburger[2]) darstellen, machen es erwünscht die theoretischen Konsequenzen beider Arbeiten einer näheren Diskussion zu unterziehen.

Die von H. W. Vogel entdeckte spektrale Sensibilisierung photographischer Platten, d. h. die Verschiebung der Empfindlichkeit ins langwelligere Gebiet, hat nach ihm[3]) eine „Anfärbung" des emulgierten Silberhalogenids zur Voraussetzung. Diese Anfärbung, oder wie man jetzt sagen wird, Adsorption des Farbstoffs am Silberhalogenid ist oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die[4]) zumeist im Zusammenhang mit dem Problem der Sensibilisierung standen. Der Mechanismus dieser Adsorptionserscheinungen dürfte durch die ausgedehnten in diesem Laboratorium angestellten Versuche[5]), die durch die neue Titrationsmethode[6]) für Silber und Halogenide mit Farbstoffen als Indikatoren veranlasst wurden, als im wesentlichen geklärt angesehen werden. Alle Beobachtungen stehen mit der Annahme im besten Einklang, dass die Anionen von sauren Farbstoffen an die Silberionen der Gitteroberfläche des Silberhalogenids, die Kationen der basischen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **125**, 275 (1927); im folgenden zitiert als III.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 273 (1923); im folgenden zitiert als II. K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 499 (1922) (I).

[3]) H. W. Vogel, Ber. d. D. Chem. Ges. **7**, 978 (1874).

[4]) Vgl. z. B. A. v. Hübl, Eders Jahrbuch 1894, S. 189; Lüppo-Cramer, Arch. f. wiss. Phot. **2**, 277 (1901); H. Kieser, Diss. Freiburg i. Br. 1904.

[5]) O. Hassel, Kolloidzeitschr. **34**, 304 (1924) und die Diss. München, deren Resultate demnächst veröffentlicht werden: H. Wolff (1924), R. Pohl (1924), H. M. Weir (1926), H. Dehio (1926).

[6]) K. Fajans und O. Hassel, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 495 (1923); K. Fajans und H. Wolff, Zeitschr. f. anorg. Chemie **137**, 221 (1924).

Farbstoffe entsprechend an die Halogenionen in dehydratisiertem Zustand angelagert werden und somit im innigsten Kontakt mit der zu sensibilisierenden Substanz stehen.

Durch die Versuche von Frankenburger und Steiner ist nun gezeigt worden, dass eine ähnliche spektrale Sensibilisierung der $AgBr$ und $AgCl$ sich durch die Gegenwart einer Reihe von einfachen Stoffen, in erster Linie Ionen, erzielen lässt:

Ag^+, Tl^+, OH^-, SO_3^{--}, $C_6H_5 . C \equiv C . COO^-$[1]), Allylalkohol.

Diese Effekte unterscheiden sich zwar von der Farbstoffsensibilisierung der Platten in mehrfacher Hinsicht. Einerseits wurden sie an bindemittelfreien Silberhalogeniden beobachtet, um vom Einfluss der Gelatine frei zu sein, andererseits wurde die direkte Verfärbung der Präparate im Licht untersucht, um den komplizierenden Einfluss der Entwicklung auszuschalten. Allerdings werden diese Vorteile auch von Nachteilen begleitet. Denn die Hervorrufung der direkten Verfärbung erfordert eine viel weitergehende Zersetzung des Silberhalogenids und wohl auch einen höheren Grad der Koagulation der sich primär ausscheidenden Silberatome, als die Erzeugung des latenten Bildes, so dass man auch bei unserem Verfahren nicht in der Lage ist, durch Variation der Bedingungen ausschliesslich den photochemischen Primärprozess zu beeinflussen. Immerhin konnte Lüppo-Cramer[2]) die von Frankenburger nachgewiesene Rotsensibilisierung des $AgBr$ durch Alkalien auch bei Platten (mit Entwicklung) wiederfinden, so dass zwischen den beiden Erscheinungsgruppen ein prinzipieller Unterschied nicht zu bestehen braucht und die hier zu diskutierende theoretische Deutung der Sensibilisierung durch die oben erwähnten relativ einfachen Stoffe deshalb auch im Hinblick auf die Theorie der Farbstoffsensibilisierung von Interesse sein kann.

2. Vor allem sei folgendes festgestellt. Alle neueren im hiesigen Laboratorium gewonnenen Erfahrungen bestätigen die zuerst für den Fall der Sensibilisierung durch Silberionen gemachte (I) und durch die Versuche von Frankenburger gut gestützte Annahme, das die Sensibilisierung durch die genannten einfachen Stoffe an deren Adsorption an der Oberfläche des Silberhalogenidgitters geknüpft ist. Für die aufgezählten Ionen lässt sich zunächst beweisen oder sehr wahrscheinlich machen, dass sie alle am $AgBr$ und $AgCl$ adsorbierbar sind.

---

[1]) Das Anion der Phenylpropiolsäure wird im folgenden als $Phpr^-$ geschrieben werden.

[2]) Photogr. Industrie 1924, Heft 20.

Die starke Adsorbierbarkeit des *Ag*-Ions am Halogensilber, die bereits von R. Zsigmondy[1]) zur Erklärung der wichtigen kolloidchemischen Beobachtungen von A. Lottermoser[2]) angenommen wurde, ist seitdem durch viele Tatsachen[3]) gestützt worden und konnte letztens mit H. M. Weir (loc. cit.) durch die verdrängende Wirkung, welche *Ag*-Ionen auf am Silberhalogenid adsorbierte basische Farbstoffe ausüben, näher untersucht werden. Mit dieser Verdrängungsmethode wurde bewiesen, dass auch das Tl^+-Ion, wenn auch schwächer als das Ag^+, an *AgBr* und *AgCl* angelagert wird. Die Adsorption von *OH*-Ionen an *AgBr* aus sehr schwach alkalischen Lösungen konnte mit R. Pohl (loc. cit.) mit der Indikatormethode nachgewiesen werden. Die Adsorbierbarkeit dieser drei Ionen an Silberhalogeniden steht mit der Adsorptionsregel[4]) im besten Einklang, wonach an einem polaren Kristall diejenigen Ionen gut adsorbiert werden, die mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters eine in dem betreffenden Lösungsmittel schwer lösliche oder schwach dissoziierende Verbindung bilden[5]). Die

---

[1]) Kolloidchemie, 2. Aufl., 1918, S. 294.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **72**, 39 (1905); **73**, 374 (1906).

[3]) Vgl. z. B. K. Fajans und W. Frankenburger, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 255 (1923). Die dort angegebene Besetzungsdichte ist als eine obere Grenze anzusehen, da man nach neueren Versuchen von Dehio und Weir (loc. cit.) mit der Möglichkeit rechnen muss, dass die durch ultramikroskopische Teilchenzählungen ermittelte Grösse der Oberfläche der kolloidalen *AgBr*-Teilchen nur einen unteren Grenzwert darstellt.

[4]) F. Paneth, Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1914); F. Paneth und K. Horovitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 513 (1915); K. Fajans und F. Richter, Ber. d. D. Chem. Ges. **48**, 700 (1915); K. Fajans und K. v. Beckerath, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 478 (1921); Diss. R. Pohl; J. S. Beekley und H. S. Taylor, Journ. Phys. Chem. **29**, 942 (1925).

[5]) O. Hahn hat neuerdings [Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 2014 (1926); Naturwiss. 14, 1196 (1926)] einen Fällungssatz und einen Adsorptionssatz formuliert und spricht die Meinung aus, dass sie „an die Stelle der bisher als gültig angenommenen Fällungs- und Adsorptionsregeln von Fajans und Paneth treten sollen“. Bei der ausführlichen Publikation der oben erwähnten Adsorptionsversuche wird sich Gelegenheit finden, auf die von Hahn vorgeschlagene Neuformulierung der Fällungs- und Adsorptionsregel einzugehen und es wird gezeigt werden, dass die neue Formulierung selbst für den Fall der Radioelemente, auf welche Hahn seine Versuche beschränkt, nicht treffend ist. Die oben angeführte Adsorptionsregel, die von Paneth in etwas anderer Form für Radioelemente aufgestellt wurde, hat sich indessen, bei richtiger Anwendung, auch für viele andere Systeme vorzüglich bewährt und kann schon aus dem Grunde nicht durch den Adsorptionssatz von Hahn ersetzt werden, als dieser sich nur auf die Adsorption an bereits elektrisch geladenen Oberflächen bezieht, während durch die obige Regel unter anderem die theoretisch und praktisch bedeutsame Frage beantwortet wird, wann eine neutrale Oberfläche Ionen adsorbiert und durch diese aufgeladen wird. Es sei hier nur

Adsorption der zwei übrigen der genannten Ionen, des SO_3^{--} und *Phpr*⁻ liess sich bis jetzt nicht so eindeutig beweisen wie die von Ag^+, Tl^+, OH^-, doch ist sie vom Standpunkte der Adsorptionsregel als sehr wahrscheinlich anzusehen, da jene zwei Anionen mit dem Silberion die relativ schwer lösliche (etwa 10^{-4} Mol-Liter)[1]) Salze Ag_2SO_3 und $C_6H_5 . C \equiv C . COOAg$ bilden. Man kann also mit gutem Grund annehmen, dass auch diese Anionen an die Gitteroberfläche der Silberhalogenide unter Bildung einer dünnen Adsorptionsschicht des betreffenden Silbersalzes angelagert werden können.

Für den Allylalkohol lässt sich eine direkte Anlagerung an das Silberbromidgitter zwar nicht begründen, doch ist eine Anreicherung an der Grenzfläche Lösung—Silberbromid immerhin naheliegend. Die Alkohole sind oberflächen-aktive Stoffe und reichern sich nach dem Gibbsschen Satz an der Grenzfläche Lösung—Luft sicher an[2]).

Wenn man somit aus dem obigen schliessen kann, dass die aufgezählten sensibilisierenden Ionen am Silberhalogenidgitter adsorbierbar sind, so lässt sich weiterhin zeigen, dass eine Sensibilisierung durch diese Ionen nur unter Bedingungen auftritt, unter welchen eine Adsorption tatsächlich stattfindet. So konnte beim $AgCl$ eine Sensibilisierung durch Hydroxylionen erst nachgewiesen werden (III, B, III, c, 3), nachdem durch gründliches Auswaschen (fünfmaliges Dekantieren) des Chlorkörpers die Oberfläche weitgehend von adsorbierten Cl-Ionen befreit wurde. Bei der Sensibilisierung durch SO_3^{--} und *Phpr*⁻ war der Grad der Verfärbung, also auch der Zersetzung, unter den langwelligen Filtern im Falle des ausgewaschenen Bromkörpers deutlich stärker als für den nicht ausgewaschenen.

3. Betrachtet man es deshalb für erwiesen, dass die Sensibilisierung an die Adsorption der Ionen geknüpft ist, so kommen für die nähere Deutung von vornherein zwei Erklärungsmöglichkeiten in Betracht. Entweder spielen die Sensibilisatoren die Rolle von chemischen Akzeptoren für das freiwerdende Halogen, ohne auf den primären durch das Licht hervorgerufenen Vorgang einzuwirken.

---

noch erwähnt, dass die Beobachtungen von Hahn, die er als Widersprüche gegen die Adsorptionsregel anführt, wie mir scheint, nur einige neue Beispiele darstellen für die von mir mit v. Beckerath an *ThB* und mit Hassel, Wolff (loc. cit.) und neuerdings mit Dehio, Weir (loc. cit.) an Farbstoffen ausführlich studierten Verdrängungserscheinungen bei der Adsorption aus Ionengemischen, die mit der Adsorptionsregel im besten Einklang stehen. *K. F.*

[1]) III, B, III, d.

[2]) Vgl. z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie.

Oder es wird auch dieser Vorgang, der im Falle unsensibilisierten Silberhalogenids in der Bildung von Silber- und Halogenatomen besteht, durch die Gegenwart der Sensibilisatoren beeinflusst.

Die Sensibilisierung durch überschüssiges Silbernitrat in dem Sinne, dass die Verfärbung von $AgCl$, $AgBr$, AgJ im unzerlegten weissen Licht viel schneller und viel weitgehender vor sich geht als beim Überschuss von Alkalihalogenid, ist ja seit langem bekannt[1]) und wurde im Anschluss an H. W. Vogel bis vor kurzem[2]) ausschliesslich als chemische Sensibilisierung gedeutet, indem das in der Lösung vorhandene $AgNO_3$ mit dem photochemisch frei gemachten Halogen reagiert und es an der Rückreaktion mit dem elementaren Silber hindert. Diese Deutung könnte auch für die Wirkung der übrigen aufgefundenen Sensibilisatoren in Betracht kommen, da sowohl das OH^-, als auch die leicht oxydablen Tl^+- und SO_3^{--}-Ionen und die ungesättigten Verbindungen Phenylpropiolsäure und Allylalkohol starke Halogenakzeptoren darstellen.

Gegen eine solche rein chemische Deutung scheint zunächst der Zusammenhang zwischen sensibilisierender Wirkung und der Adsorption der Sensibilisatoren am Gitter zu sprechen, denn die chemische Bindung des Halogens kann sich natürlich auch in der Lösung abspielen. Doch kann dieses Moment, wie aus folgendem hervorgehen dürfte, nicht als eine bündige Widerlegung der chemischen Deutung angesehen werden, denn die Verhinderung der Rückreaktion zwischen Halogen und Silber wird im allgemeinen um so leichter erreicht werden, je näher der Halogenakzeptor an die durch Licht affizierte

---

[1]) In scheinbarem Widerspruch zu diesen alten, im hiesigen Laboratorium voll bestätigten Beobachtungen steht die Angabe von R. Schwarz und seinen Mitarbeitern (Zeitschr. f. anorg. Chem. **133**, 389 (1924); **152**, 91 (1926), dass die beim Überschuss von Alkalihalogenid gefällten Silberhalogenide eine bedeutend stärkere photochemische Zersetzung erleiden als die in Gegenwart von Silbernitrat erhaltenen. Auch $TlNO_3$ soll die Empfindlichkeit des $AgCl$ herabsetzen, während in den vorstehenden Versuchen durch $TlNO_3$ eine spektrale Sensibilisierung von $AgBr$ festgestellt wurde. Als Mass der photochemischen Empfindlichkeit benutzt Schwarz die durch scharf getrocknete Halogensilberpräparate abgegebene Menge freien Halogens. Da jedoch die bei der Herstellung der Präparate festgehaltenen $AgNO_3$ und $TlNO_3$ elementares Halogen binden, lassen diese Versuche keinen Vergleich des primär im Licht abgespaltenen Halogens, d. h. der wirklichen photochemischen Empfindlichkeit zu. Auch die Beobachtung (loc. cit. **133**, 402), dass getrocknete Präparate des Silberkörpers des $AgCl$ mit fortschreitender „Alterungszeit“ zwischen Fällung und Filtrieren eine zunehmende Chlorabspaltung im Licht zeigten, dürfte zum Teil wenigstens auf den mit Vergrösserung des Kornes beim Altern Hand in Hand gehenden Rückgang der adsorbierten und das Cl_2 bindenden $AgNO_3$-Menge zurückzuführen sein.

[2]) Literatur vgl. I, II.

Gitteroberfläche herankommen kann, also im Falle einer direkten Adsorption optimal sein.

Nun entsteht die Frage, ob mit der chemischen Deutung die Tatsache verträglich ist, dass es sich in unserem Falle um eine spektrale Sensibilisierung handelt: so wird die Zersetzung des Silberbromids, sei es in reinem Zustande oder unter Lösungen von KBr und Äthylen als Bromakzeptor erst unter Wellenlängen $\lambda < 492$ mμ nachweisbar, während es unter Lösungen von $AgNO_3$, $TlNO_3$ oder bei alkalischer Reaktion bereits rotempfindlich ist ($\lambda > 615$ mμ). Vom Standpunkte einer rein chemischen Sensibilisierung wäre das nur folgendermassen zu verstehen. Die Lichtabsorption, und deshalb auch die photochemische spektrale Empfindlichkeit eines festen Körpers hat infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Atome niemals eine ganz scharfe Grenze, sondern fällt nach dem langwelligen Gebiet allmählich ab. Ob man somit im bestimmten Spektralbezirk eine photochemische Einwirkung auf das Halogensilber feststellen kann oder nicht, hängt ausser von der Empfindlichkeit der Nachweismethode (in unserem Falle von der schwächsten beobachtbaren Verfärbung) auch von der Geschwindigkeit ab, mit der das Halogen entfernt wird. Es wäre also denkbar, dass derselbe primäre photochemische Vorgang sich in Gegenwart eines starken am Gitter adsorbierten Halogenakzeptors schon im langwelligeren Gebiet[1]) mit kleinerer Lichtabsorption bemerkbar macht, als in Gegenwart von Äthylen, das nur bis zu $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter löslich ist, kaum beträchtlich adsorbiert wird und deshalb als chemischer Akzeptor relativ schwach wirksam ist.

Es muss festgestellt werden, dass sich diese Deutungsmöglichkeit auf Grund der bisherigen qualitativen Versuche nicht eindeutig widerlegen lässt. Doch kann man eine Reihe von Beobachtungen anführen, die diese Deutung als wenig plausibel erscheinen lassen.

So wäre vom Standpunkte dieser rein chemischen Sensibilisierung, wie leicht einzusehen ist, zu erwarten, dass mit der Abnahme der Adsorptionsstärke des Akzeptors nicht nur eine Abnahme der Intensität der Verfärbung, sondern auch eine allmähliche Verschiebung der feststellbaren spektralen Empfindlichkeitsschwelle Hand in Hand

[1]) Im langwelligen Teil des Empfindlichkeitsgebietes dürfte eine kräftige Akzeptorwirkung von besonderer Bedeutung sein, da auf Grund der früher mitgeteilten Überlegungen [I und Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 343 (1923)] die in diesem Gebiet von den Halogenionen abgespaltenen Elektronen mit einer relativ geringen kinetischen Energie begabt sein werden und deshalb nahe benachbarte Silberionen zur Entladung bringen, so dass die Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion gross ist.

geht. Demgegenüber sei an die Beobachtung (III, B, III, d) erinnert, dass zwischen dem unausgewaschenen und dem ausgewaschenen Bromkörper unter SO_3^{--} und *Phpr*⁻ ein Unterschied zwar im Grad der Verfärbung nicht aber in der spektralen Empfindlichkeit nachzuweisen war. Ganz unverständlich bliebe aber die Feststellung (III, B, III, e), dass Tl^+-Ionen das $AgCl$ spektral nicht merklich sensibilisieren, wenn man ihre Wirksamkeit bei $AgBr$ als eine rein chemische Akzeptorwirkung ansehen wollte, denn $TlNO_3$ fängt das elementare Chlor ebenso gut wie das Brom ab.

Auch die Versuche von Lüppo-Cramer (loc. cit.) über die Rotsensibilisierung von Platten durch Alkalien scheinen gegen eine rein chemische Akzeptorwirkung des OH^- zu sprechen. Diese Akzeptorwirkung macht sich zwar bemerkbar durch die enorme Verstärkung, die die direkte Schwärzung ohne Entwicklung, und zwar auch im weissen Licht durch Baden der Platten in Alkalien erfährt. Hingegen fand Lüppo-Cramer bei Versuchen mit Entwicklung, wo die geringe Menge des freiwerdenden Halogens bereits durch die Gelatine an der Rückreaktion mit Silber gehindert wird, dass die Empfindlichkeit in gewöhnlichem Licht nur sehr wenig, die im roten Licht dagegen sehr bedeutend durch Alkalien gesteigert wird[1]. Lüppo-Cramer macht auch darauf aufmerksam, dass ein so starker Halogenakzeptor wie Natriumnitrit die Rotempfindlichkeit der Platten gar nicht erhöht. Vom Standpunkte unserer Adsorptionsauffassung ist das übrigens schon deshalb verständlich, weil das Silbernitrit ein sehr leicht lösliches Salz ist, und das Nitrition somit am Silberhalogenid kaum adsorbiert wird.

4. Man wird also annehmen müssen, dass die genannten Sensibilisatoren neben ihrer chemischen Akzeptorwirkung auch einen Einfluss auf den photochemischen Primärprozess ausüben, indem sie infolge ihrer Adsorption an der Oberfläche des Silberhalogenids deren Eigenschaften verändern. Im Falle der Einwirkung alkalischer Medien wurde diese Veränderung darin gesehen (I, II), dass im roten Licht nicht die normale Oberfläche des Silberbromids, sondern die infolge der Adsorption von OH-Ionen entstehende Adsorptionsschicht von $AgOH$ oder Ag_2O der Zersetzung unterliegt. Als

[1] Herr Dr. P. Wulff konnte diese Beobachtungen von Lüppo-Cramer bestätigen. Allerdings fand er, dass auch die Allgemeinempfindlichkeit, bei Belichtung mit weissem Licht, durch Alkalien gesteigert wird, falls man mit kleinen Intensitäten und langen Belichtungszeiten arbeitet, wie das ja hinter einem Rotfilter wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Intensitäten unvermeidlich ist. Eine bündige Widerlegung einer rein chemischen Akzeptorwirkung des Alkalis bringen also auch die Versuche an Platten nicht.

Stütze für diese Auffassung konnte angeführt werden, einerseits der Umstand, dass der Verfärbung im roten Licht keine Brombildung parallel ging (II, S. 303) und andererseits die Feststellung, dass kompaktes Ag_2O ebenfalls bereits im Rot zersetzt wird. Bestätigt wird diese Auffassung auch durch die in vorstehender Arbeit beschriebenen Beobachtungen. Obwohl die spektrale Empfindlichkeit von $AgBr$ und $AgCl$ unter Äthylen, $AgNO_3$, $TlNO_3$ als Halogenakzeptoren weitgehend verschieden ist, zeigten unter alkalischen Medien beide Silberhalogenide, soweit das mit den angewandten Mitteln feststellbar war, die gleiche Empfindlichkeit (bis ins Rot): nach der erwähnten Auffassung ist bei beiden Silberhalogeniden die Adsorptionsschicht des gleichen Stoffes (Ag_2O) die eigentlich lichtempfindliche Substanz.

Von vornherein darf man ja nicht erwarten, dass die Empfindlichkeit einer dünnen Schicht einer Adsorptionsverbindung mit der der betreffenden kompakten Substanz genau übereinstimmt, und auch für zwei verschiedene Adsorbenzien sind Unterschiede denkbar. Doch haben die Versuche (III, B, III, d, 4) gezeigt, dass die spektrale Empfindlichkeit des $AgBr$ unter SO_3^{--} mit der des kompakten Ag_2SO_3 bzw. die unter Phenylpropiolsäure mit der von $C_6H_5 . C \equiv C . COOAg$ übereinstimmt. Daraus kann man eine Stütze für die Auffassung entnehmen, dass auch die Wirkung dieser Anionen als Sensibilisatoren auf der Bildung und Zersetzung einer Oberflächenschicht der betreffenden Silbersalze beruht und, die Richtigkeit dieser Auffassung vorausgesetzt, schliessen, dass die spektrale Empfindlichkeit solcher Schichten näher der der betreffenden kompakten Substanz als der des Adsorbens liegt. Für diese Auffassung, dass in diesen Fällen nicht das Bromsilber, sondern eine dünne Schicht eines fremden Stoffes der Zerlegung unterliegt, spricht übrigens auch der Umstand (III, B, III, d), dass die unter SO_3^{--} und $Phpr^-$ und den entsprechenden langwelligen Filtern zu erzielenden Verfärbungen auch nach sehr langer Belichtung so schwach sind, dass sie ursprünglich überhaupt übersehen wurden.

5. Nicht so einfach wie diese Theorie der Sensibilisierung durch geeignete adsorbierbare Anionen ist die durch die Kationen Ag^+ (bei $AgBr$ und $AgCl$) und Tl^+ (bei $AgBr$). Die ursprüngliche Erklärung dafür wurde zu einer Zeit gegeben (I, II), wo als Bestandteile der Gitter salzartiger Verbindungen in den meisten Betrachtungen starre Ionen angenommen wurden und im Anschluss an W. Kossel die Ladung und Grösse der Ionen als für das Verhalten der polar gebauten Stoffe allein massgebenden Faktoren angesehen wurden. Vom

Standpunkte der unabhängig von S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli[1]) einerseits und von K. Fajans[2]) andererseits ausgesprochenen Ansicht, dass im normalen Halogensilber der primäre photochemische Effekt in dem Übergang eines Elektrons vom Halogenion zum Silberion unter Bildung der neutralen Atome besteht, wurde dann folgende Vorstellung über die sensibilisierende Wirkung von adsorbierten *Ag*-Ionen entwickelt.

Beim Silberkörper (Fig. 1b) sollte der Übergang, wie der Pfeil andeutet von einem Halogenion des Gitters zu einem adsorbierten *Ag*-Ion stattfinden, wobei, wie eine einfache elektrostatische Überlegung

Fig. 1a.

Fig. 1b. Fig. 1c.

Elektronenübergang im neutralen Silberhalogenid (*a*), im Silberkörper (*b*) und Halogenkörper (*c*).

zeigte, die für den Übergang aufzuwendende Arbeit kleiner ist als im Falle der normalen Oberfläche (Fig. 1a) des Gitters. Danach wäre die Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit zu kleineren $h\nu$ verständlich und K. F. Herzfeld[3]) konnte durch eine Überschlagsrechnung zeigen, dass sich sogar der Grad der Verschiebung der Grössenordnung nach auf dieser elektrostatischen Grundlage richtig abschätzen lässt.

Diese einfache Theorie hat sich jedoch bei weiterer Prüfung durch die vorstehend beschriebenen Versuche als unzureichend erwiesen. Sie liess nämlich erwarten, dass auch die Empfindlichkeit des Bromkörpers (Fig. 1c) gegen die der elektrisch neutralen Silberbromidoberfläche ins langwelligere Gebiet verschoben wird, denn von einem adsorbierten

[1]) Photogr. Journ. 61, 403 (1921); Journ. Phys. Chem. 29, 1568 (1925).
[2]) Chem.-Ztg. 1921, S. 666.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 105, 329 (1923).

Bromion, das nur einem Silberion benachbart ist, müsste sich ein Elektron mit einem kleineren Energieaufwand abtrennen lassen als von einem Bromion der normalen Silberbromidoberfläche, das fünf benachbarte Silberionen aufweist. Diese Folgerung hat Frankenburger (II, S. 309) bereits gezogen, und die Tatsache, dass er für von adsorbierten Stoffen und Feuchtigkeit freies *AgBr* dieselbe spektrale Empfindlichkeit wie für einen Bromkörper in saurer Lösung erhalten hat, durch die Annahme zu erklären versucht, dass in saurer Lösung die adsorbierten Bromionen ihrerseits *H*-Kerne anlagern und durch dieselben desensibilisiert werden. Indessen hat sich in den voranstehenden Versuchen die spektrale Empfindlichkeit des Bromkörpers unter saurer und neutraler Lösung als gleich erwiesen, woraus im Verein mit den Versuchen von Frankenburger geschlossen werden muss, dass entgegen der Forderung der einfachen elektrostatischen Theorie, durch adsorbierte Bromionen kein Sensibilisierungseffekt der normalen Oberfläche bewirkt wird, der mit dem Einfluss der Silberionen vergleichbar wäre.

Aber noch in einer anderen Hinsicht kann die einfache Theorie nicht befriedigen. Von ihrem Standpunkt aus liegt der Unterschied zwischen der mit *Ag*- bzw. mit Tl^{+}-Ionen bedeckten Oberfläche eines Silberhalogenids lediglich darin, dass das *Tl*-Ion einen grösseren Wirkungsradius hat als das *Ag*-Ion[1]). Auf Grund nur dieses Unterschiedes lässt sich aber nicht einsehen, weshalb das *AgBr* durch beide genannten Kationen sensibilisiert wird, während bei *AgCl* zwar die *Ag*- nicht aber die *Tl*-Ionen sich als wirksam erwiesen haben.

6. Nun hat es sich in den letzten Jahren auch bei der Betrachtung vieler anderer Eigenschaften salzartiger Verbindungen gezeigt, dass die Berücksichtigung von Ladung und Grösse der Ionen bei weitem nicht genügt, um das Verhalten dieser Stoffe zu verstehen. Als weitere Faktoren von grosser Bedeutung haben sich erwiesen die Struktur der Elektronenhülle der Ionen, wie das H. G. Grimm[2]) an mehreren Eigenschaften nachweisen konnte, sowie deren Deformierbarkeit oder Polarisierbarkeit neben dem von der Struktur der Elektronenhülle abhängendem Vermögen der Ionen auf andere deformierend einzuwirken[3]).

Das Silberchlorid und Silberbromid bestehen aus den sehr leicht deformierbaren Halogenionen und dem, infolge seiner hohen Elektronenaffinität (Ionisierungsarbeit des Silberatoms gleich 174 kcal), die An-

[1]) Vgl. z. B. P. Niggli, Zeitschr. f. Kristall. **61**, 19 (1921).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921); **102**, 141 (1922).

[3]) K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165 (1923); Zeitschr. f. Kristall. **61**, 18 (1925); M. Born, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 382 (1924).

ionen stark deformierenden Silberions mit 18 Aussenelektronen, so dass in diesen Salzen die Deformationserscheinungen eine ausgesprochen starke Rolle spielen und es deshalb nicht verwunderlich ist, dass Betrachtungen, die sich auf die Annahme starrer Ionen stützen, hier versagen müssen.

Die *Deformationsauffassung* eröffnet hingegen die Möglichkeit, die fraglichen Erscheinungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu erklären. Schon die Tatsache, dass das photochemische Verhalten der Silberhalogenide von dem etwa der Natriumhalogenide so sehr verschieden ist, obwohl der *primäre im Licht stattfindende Vorgang* höchstwahrscheinlich in der *Abtrennung eines Elektrons von einem Halogenion* besteht, lässt sich zwanglos erklären. Infolge der viel stärkeren deformierenden Wirkung des Silberions im Vergleich zum Natriumion (Edelgashülle, Elektronenaffinität 118 kcal) ist der Zustand der Elektronenhülle des Chlorions, somit auch die zur Abtrennung eines Elektrons von diesem nötige Arbeit, d. h. die Lage der entsprechenden Absorptions- und Empfindlichkeitsgebiete im Silberhalogenid anders als im Natriumhalogenid[1]).

Aber auch das verschiedene Verhalten des Silberkörpers und des Halogenkörpers erscheint nicht mehr verwunderlich. Ein dem adsorbierten Silberion unmittelbar benachbartes Halogenion (Fig. 1b) ist von sechs Seiten[2]) von Silberionen umgeben, während ein adsorbiertes Halogenion (Fig. 1c) nur *ein* nächstbenachbartes Silberion aufweist. Somit sind die in den zwei Fällen auf die hervorgehobenen Halogenionen wirkenden elektrischen Kräfte und folglich auch ihr Deformationszustand wesentlich verschieden. Und dadurch ist auch die Möglichkeit eines verschiedenen Verhaltens dieser zwei Systeme ohne weiteres gegeben. Wiederum anders wird der Deformationszustand eines normalen Halogenions der Oberfläche (Fig. 1a) sein, und wenn sich ein Sensibilisierungseffekt zwar durch adsorbierte Silberionen nicht aber ein solcher durch Halogenionen nachweisen liess, so ist das in der Weise zu deuten, dass adsorbierte Silberionen die Lichtabsorption der Halogenionen der Oberfläche nach Rot verschieben[3]), angelagerte Halogenionen dagegen

---

[1]) Näheres vgl. den Beitrag von K. *Fajans* in *Eders* Handbuch der Photogr., Bd. II, Grundlagen der Negativverfahren von *Lüppo-Cramer*, 1926, 15. Kapitel; Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 499 (1926).

[2]) Ein Halogenion innerhalb des Gitters weist auch sechs benachbarte Silberionen auf, doch ist aus Fig. 1b ohne weiteres ersichtlich, dass es sich in einem Kraftfeld befindet, das von dem das oben ins Auge gefasste Halogenion umgebenden verschieden ist.

[3]) Vgl. die Anmerkung bei der Korrektur.

kein im Vergleich mit normalen Ionen der Oberfläche ins langwelligere reichende Absorptionsgebiet aufweisen. Es ist zu hoffen, dass, wenn die noch sehr mangelhafte Kenntnis der Gesetzmässigkeiten, die die Änderung der Lichtabsorption als Folge von Polarisationswirkungen beherrschen[1]) eine weitere Förderung erfahren wird, es möglich sein wird, die beobachteten Effekte näher zu erklären. Einige diesbezügliche Vermutungen sind an anderer Stelle[2]) mitgeteilt worden und wir wollen uns hier nur auf folgende Hinweise beschränken.

Vom Standpunkte der Auffassung, dass die sensibilisierende Wirkung adsorbierter Kationen auf ihre deformierende Wirkung auf die nächstbenachbarten Halogenionen des Gitters zurückzuführen sei, wäre zu erwarten, dass die Sensibilisierungseffekte sowohl von der Deformierbarkeit des Halogenions als auch von der Deformierungsfähigkeit des adsorbierten Kations abhängen. Die Beobachtungen scheinen diese Folgerungen zu bestätigen. Das Bromion ist deformierbarer als das Chlorion und dem entspricht die Tatsache, dass unter der Wirkung der Tl^+-Ionen sich zwar für *AgBr* nicht aber für *AgCl* eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit nachweisen liess und dass der Unterschied zwischen dem Silber- und dem Halogenkörper beim *AgBr* ausgeprägter ist als beim *AgCl*.

Dass die Wirkung des Silberions bei *AgCl* offenbar stärker ist als die dem Nachweis sich entziehende des Thalloions entspricht weiterhin gut der Tatsache, dass das letztere Ion eine wesentlich schwächere deformierende Wirkung ausübt, als das erstere. Das ergibt sich ja übereinstimmend aus dem Vergleich verschiedener, von Deformationserscheinungen stark abhängender Eigenschaften der *Tl*- und *Ag*-Halogenide, z. B. aus der grösseren Löslichkeit und der geringeren „Auflockerung der Gitter"[3]), der Thallosalze und erklärt sich durch die kleinere Elektronenaffinität des Thalloions (140 kcal).

Beim *AgBr* reichte die Wirkung beider Kationen bis $\lambda > 615\,m\mu$. Es wird von Interesse sein, durch eine Ausdehnung der spektralen

---

[1]) Vgl. dazu H. v. Halban und L. Ebert, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 321 (1924); **120**, 268 (1926); G. Scheibe, Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 1321, 2617 (1926).

[2]) Eders Handbuch, loc. cit.; vgl. auch J. Eggert und W. Noddack, Zeitschr. f. Physik **31**, 923 (1925) und den Vortrag von Eggert, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 49 (1926).

[3]) Vgl. G. v. Hevesy, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 337 (1922). Dass die „Auflockerung der Gitter" in direktem Zusammenhang mit Deformationserscheinungen steht, wurde an anderer Stelle [K. Fajans, Fortschritte physik. Wissensch. **5**, 328 (1926), russisch; Zeitschr. f. Kristall. 1927] auseinandergesetzt. Vgl. auch H. G. Grimm, Handb. d. Physik, Bd. XXIV, S. 567, Verlag Springer 1927.

Untersuchung ins noch langwelligere Gebiet zu prüfen, ob der auf Grund der obigen Überlegungen auch beim $AgBr$ zu erwartende Unterschied zwischen der Wirkung von Tl- und Ag-Ion auffindbar ist.

Die naheliegende Frage, wie von diesem Standpunkt aus die Sensibilisierung durch Anionen zu deuten ist, lässt sich folgendermassen beantworten. Wenn es sich dabei, wie angenommen wurde, tatsächlich um die Zersetzung einer Adsorptionsschicht des betreffenden Silbersalzes handelt, so heisst das, dass der primäre Vorgang in der Abtrennung eines Elektrons nicht von einem Halogenion des Gitters, sondern vom adsorbierten Anion besteht, so dass für den Sensibilisierungseffekt die Haftfestigkeit des Elektrons an diesem Anion ausschlaggebend wäre. Und zwar kommt es dabei nicht auf den Zustand und Lichtabsorption des freien Anions, sondern auf die des infolge seiner Anlagerung an ein Silberion des Gitters mehr oder minder deformierten Anions an. Die in Gegenwart von OH^-, SO_3^{--}, $Phpr^-$ erhaltenen Sensibilisierungseffekte zeigen, dass dieser Zustand nahe mit dem übereinstimmt, den die betreffenden Anionen in ihren kompakten Silbersalzen aufweisen. Ganz analog ist nun der Befund von H. Schmidt[1]), wonach die Empfindlichkeitsgrenze einer durch Erythrosin sensibilisierten $AgBr$-Platte näher der Absorptionsgrenze von Silbererythrosinat als der des praktisch undeformierten Erythrosinanions liegt, wie es in einer mit dem leicht dissoziierenden Natriumsalz getränkten Gelatineschicht zugegen ist. Also auch hier ist die Lichtabsorption einer Adsorptionsschicht des Farbstoffsilbersalzes für den Sensibilisierungseffekt massgebend[2]).

Was schiesslich die Sensibilisierung durch Allylalkohol anbelangt, so sind die Kraftwirkungen zwischen einem Salzgitter und einem neutralen Stoff noch zu wenig bekannt, als dass es lohnend wäre, hier nähere Vermutungen zu äussern.

7. Zusammenfassend lässt sich also sagen: Die spektrale Sensibilisierung von Silberbromid (bzw. Silberchlorid) durch die Ionen Ag^+, Tl^+, OH^-, SO_3^{--} und das Anion der Phenylpropiolsäure ist an die Adsorption dieser Ionen an das Silberhalogenidgitter geknüpft. Von den zwei Möglichkeiten, dass es sich dabei entweder lediglich um eine chemische Akzeptorwirkung auf das im Licht freiwerdende Halogen handelt, oder dass zu dieser Wirkung auch eine Beeinflussung des primären photochemischen Vorganges durch die genannten Ionen hinzu-

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **24**, 228 (1926); Zeitschr. f. angew. Chemie **39**, 398 (1926).

2) Vgl. dazu auch den Vortrag von J. Eggert, loc. cit. und die daran anschliessende Diskussion.

kommt, erscheint die zweite als die bei weitem wahrscheinlichere. Im Falle des *Ag*- und *Tl*-Ions dürfte die Beeinflussung in einer Deformationswirkung dieser Kationen auf die Halogenionen der Gitteroberfläche bestehen, von welchen im Licht Elektronen abgespalten werden. Im Falle der Anionen wird als primärer Effekt die Zersetzung einer Adsorptionsschicht des betreffenden Silbersalzes angenommen und begründet.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen sind Versuche zum Abschluss gekommen, die mit H. Fromherz durchgeführt wurden und die direkte Messung der Lichtabsorption von Silberhalogenidsolen im Spektrographen betrafen. Es zeigte sich, dass in Gegenwart von überschüssigem $AgNO_3$ die Absorption deutlich ins langwelligere Gebiet reicht als in Gegenwart vom überschüssigen *KBr*. Wie in der ausführlichen Publikation gezeigt werden wird, bestätigen diese Ergebnisse den auf S. 317 gezogenen Schluss, dass die Absorption des *AgBr* durch adsorbierte Silberionen nach Rot verschoben wird, wodurch die Deutung der Rotsensibilisierung des *AgBr* durch adsorbierte *Ag*-Ionen im Sinne der Beeinflussung des photochemischen Primärprozesses wesentlich an Sicherheit gewinnt. *K. F.*

München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physik.-chem. Abtlg.

Fig. 2. **Flüssigkeitsfilter mit Amalgamlampe** (vgl. Tabelle Nr. 2 S. 282)

Filter Nr. 6
Filter Nr. 5
Filter Nr. 5a
Filter Nr. 4
Filter Nr. 3
Filter Nr. 2
Filter Nr. 1
Amalgamlampe

5790, 5769 Hg
5461 Hg
5086 Cd
4959, 4916 Hg
4810 Zn, 4800 Cd
4722 Zn, Bi
4680 Zn, 4678 Cd
4358, 4347, 4339 Hg
4078 Hg
4062, 4058 Pb
4046 Hg
3908 Hg
3663, 3655, 3650 Hg

Spektrum der Amalgamlampe
(Wellenlängen in Å. E.)

Fig. 3. **Trockenfilter mit Nitralampe** (vgl. Tabelle Nr. 1 S. 281)

Amalgamlampe (Vergleichsspektrum)
Filter Nr. I
Filter Nr. II
Nitralampe
Amalgamlampe (Vergleichsspektrum)

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Fig. 4. Trockenfilter mit Nitralampe (vgl. Tabelle Nr. 1 S. 281)

Amalgamlampe (Vergleichsspektrum)
Filter Nr. X
Filter Nr. VI bei zwei verschiedenen Belichtungszeiten
Nitralampe
Amalgamlampe (Vergleichsspektrum)

Fig. 5 u. 6. Flüssigkeitsfilter mit Nitralampe (vgl. Tabelle Nr. 3 S. 283)

Amalgamlampe (Vergleichsspektrum)
Filter Nr. 4b
Filter Nr. 4b
Filter Nr. 5
Amalgamlampe (Vergleichsspektrum)

Amalgamlampe (Vergleichsspektrum)
Filter Nr. 5
Filter Nr. 4
Filter Nr. 3
Nitralampe
Amalgamlampe (Vergleichsspektrum)

Steiner Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Einfluss der Polymerisierung auf das Röntgendiagramm.

I. Hochpolymerisierung bei amorphen Röntgenspektra[1].

Von

J. R. Katz.

(Eingegangen am 20. 9. 26.)

1. Das Problem der Polymerisierung.

Die Röntgenspektrographie hat bei denjenigen polymerisierten Substanzen, die man bis vor kurzem allgemein als hochmolekular angesehen hat (Polysaccharide, Eiweisskörper, Kautschuk) zu dem überraschenden Ergebnis geführt, dass sie ein Röntgenspektrum haben, das einer Substanz von kleinem Molekulargewicht entspricht. Der Elementarkörper enthält bloss Raum für ein oder wenige Moleküle Hexose bei Polysacchariden[2]; für nur wenige Moleküle Amidosäure bei Eiweisskörpern[3]; für nur wenige Moleküle Isopren bei Kautschuk[4]. Dieses Ergebnis darf jetzt als gut gesichert betrachtet werden[5], [6]. Sich über

[1] Der Inhalt dieser Abhandlung wurde schon vom Verfasser kurz mitgeteilt in der Debatte über hochmolekulare Substanzen auf der Naturforscher-Versammlung in Düsseldorf (September 1926).

[2] M. Polanyi, Naturwissenschaften 9, 200 (1921); R. O. Herzog, Journal Physical Chemistry (1926).

[3] R. Brill, Diss. 1923, Berlin; Ann. d. Chem. 434, 204 (1923).

[4] J. R. Katz, Naturwissenschaften 13. 411 (1925); Kolloidzeitschr. 36, 300 (1925); bestätigt von E. Hauser und H. Mark, Kolloidchemische Beihefte (1926).

[5] Nur die Tatsache, dass wenige Moleküle der Grundsubstanz Platz finden im Elementarkörper des Polymers, betrachte ich als gut gesichert, nicht aber die speziellen Zahlen, welche von den Autoren angegeben werden. Denn diese letzteren lassen sich nur unter Anwendung des Rungeschen Rechenverfahrens ermitteln; wo so viele der berechneten Interferenzen fehlen, sind die Ergebnisse desselben von zweifelhaftem Wert.

[6] Bemerkung bei der Korrektur: Nachdem ich diese Abhandlung in den Druck gegeben hatte, wurde ganz Ähnliches auch von H. Mark in seinem Referat über hochmolekulare Substanzen in Düsseldorf vorgetragen. Auf einer Anfrage von mir gab Mark mir in der Diskussion dann nachdrücklich zu, dass auch seiner Ansicht nach alle früheren Angaben (bekanntlich von R. O. Herzog und seinen Mitarbeitern) über die genaue Zahl der Bausteine im Elementarkörper der Zellulose und des Seidenfibroins bloss Möglichkeiten sind, die bis jetzt nicht zwingend bewiesen worden sind.

die Deutung festzulegen scheint mir aber verfrüht. Ich kann nicht denjenigen Autoren beipflichten, die es jetzt schon als gesichert betrachten, dass diese Substanzen ein kleines Molekulargewicht besitzen, weil ihr Elementarkörper im kristallinischen Zustande klein ist. Es muss meiner Ansicht nach zur Zeit noch die Möglichkeit diskutiert werden, dass das Molekül grösser wäre, eventuell viel grösser als der kristallographische Elementarkörper. Ich erinnere in diesem Zusammenhang an die interessanten Untersuchungen und Auffassungen H. Staudingers über die Polymerisation; dieser Autor nimmt bekanntlich an, dass die Polymerisation so vor sich geht, dass die einzelnen Moleküle (eventuell durch Hauptvalenzen) kettenförmig aneinander gereiht werden. Die polymerisierten Moleküle bilden dann lange gerade Ketten oder Spiralen, in denen das kleine Molekül sich regelmässig wiederholt. Treten nun solche komplexe Moleküle zu einem Kristallgebäude zusammen, so werden sich — könnte man sich denken — in diesem Kristall zwei verschiedene Identitätsperioden nachweisen lassen, wovon die eine mit der Länge des kleinen Moleküls, die andere mit der Länge des grossen Moleküls übereinstimmt. Unter Umständen könnte die letztgenannte sehr schwer nachzuweisen sein, so dass dann irrtümlicherweise der Eindruck entstehen könnte, dass ein Körper von niedrigem Molekulargewicht vorliegt.

Andererseits ist neuerdings eben bei den Polysacchariden und Eiweisskörpern von auf diesem betreffenden Fachgebiet sehr kompetenten Autoritäten die Hypothese aufgestellt worden, dass das Molekül solcher Körper aus kleineren Molekülen (Grundkörper) besteht, die durch Nebenvalenzen oder durch besondere Arten schwacher Valenzen zusammenhängen[1]). Nimmt man nun an, dass im Kristallgebäude, das aus solchen grossen Molekülen aufgebaut ist, die Grundkörper sich in regelmässigen Abständen wiederholen und daher eine eigene Identitätsperiode haben, so könnte eine solche Identitätsperiode, welche kleiner ist als die Grösse des grossen Moleküls, in drei Richtungen bestehen. Ich habe in den letzten zwei Jahren wiederholt auf diese Möglichkeit aufmerksam gemacht[2]) und es scheint mir, dass es zur Zeit nicht

[1]) Siehe: H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl., Berlin, Jul. Springer 1923; Naturwissenschaften **2**, 360—364 (1924) und E. Abderhalden, Das Eiweiss als Zusammensetzung assozierter, Anhydride enthaltender Elementarkomplexe. Naturwissenschaft **12**, 716—720 (1924). K. Hess [Ann. **435**, 1 (1923)] hat diese Auffassung schon früher geäussert, noch früher E. Stiasny (Colloquium 1920).

[2]) J. R. Katz, Die Bedeutung der Röntgenspektrographie für die Quellungsprobleme, III. Abschnitt. Sind die Mizellen der quellbaren Körper als kleine Kristalle oder als grosse, assoziierte Moleküle zu betrachten? Physik. Zeitschr. **25**, 664—666 (1924); Neuere

angeht, dieselbe, wie es neuerdings E. Ott tut[1]), nicht in Betracht zu ziehen bei der Diskussion des Problems. Es ist eben meiner Ansicht nach heute das Grundproblem der polymerisierten Körper, ob ihr Molekulargewicht wirklich gross ist — wie bis vor kurzem allgemein angenommen wurde — oder ob sie wirklich nur das kleine Molekulargewicht, etwa der Substanzen besitzen, aus denen sie durch „Polymerisation“ entstanden sind (wie man aus den Röntgenuntersuchungen hat folgern wollen). Und man übersieht meiner Meinung nach eben dieses Grundproblem der Polymerisierung, wenn man diese Frage nicht diskutiert. Ich möchte mich keineswegs auf eine der beiden Annahmen festlegen; es scheint mir vielmehr verfrüht, hier jetzt schon wählen zu wollen.

In diesem Zusammenhang schien es nun interessant, auch das Polymerisierungsproblem bei amorphen Substanzen zu studieren; denn die meisten hochpolymerisierten Substanzen sind amorph und Kristallpaare nur schwierig erhältlich. Wenn auch die Deutung des „amorphen“ Ringes solcher Substanzen noch fraglich ist, so legen doch die schönen Untersuchungen Keesoms einen deutlichen Zusammenhang zwischen deren Durchmesser und dem mittleren Abstande der Moleküle im flüssigen Zustande recht nahe. Übrigens werden in weiteren Mitteilungen bald auch kristallinische Substanzen untersucht werden.

Nach den wichtigen Untersuchungen von W. H. Keesom[2]) bei Flüssigkeiten mit sehr kleinen Molekülen ist der Diameter des amorphen Ringes, welchen solche Flüssigkeiten im Röntgenbilde als Beugungsbild geben, ein Ausdruck des gegenseitigen Abstandes der Schwerpunkte zweier Moleküle; und zwar misst der Beugungswinkel ϑ (der Winkel zwischen Interferenz und Primärstrahl) nach einer Formel von Ehrenfest[3]) den Abstand der Schwerpunkte zweier benachbarter Moleküle. Dieser mittlere Abstand lässt sich aus Molekulargewicht M und Dichte d einer Flüssigkeit berechnen nach der Formel $a = 1{\cdot}33 \sqrt[3]{\frac{M}{d}}$, wenn

Röntgenspektrographische Ergebnisse, welche möglicherweise hinweisen auf die Existenz verschieden hoch polymerisierter Cellulosen, Cellulosechemie **6**, 37—39 (1925); Die Quellung, II. Teil, Ergebn. d. exakten Naturwissensch. **4**, 154—213 (besonders 155—169) J. Springer, 1925.

[1]) E. Ott, Über die Molekülgrösse von Kautschuk und Guttapercha (Röntgenometrische Untersuchungen), Naturwissenschaften **15** (1926); Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts nach oben, Physik. Zeitschr. **27**, 174—177 (1926).

[2]) W. H. Keesom und J. de Smedt, Zitt. Verslagen Kon. Akad. van Wetensch. **31**, 87 (1922).

[3]) Zittingsverslagen der Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam **24**, 1132 (1915).

man annimmt, dass die Moleküle Kugeln sind, welche in dichtester Packung gelagert sind. Während dieser Abstand sich dann andererseits aus dem Röntgenbild nach der Formel von Ehrenfest berechnen lässt (unter der Annahme, dass je zwei in immer dem gleichen, festen Abstand sich befindende Moleküle die Interferenz veranlassen), für die Wellenlänge λ nach der Formel:

$$a = \frac{7{\cdot}72}{4\pi} \cdot \frac{\lambda}{\sin\frac{\vartheta}{2}}.$$

Keesom und de Smedt fanden nun eine sehr gute Übereinstimmung beider Werte, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

	a (aus Röntgenspektrum) Å.-E.	a (aus Molekulargew. und Dichte) Å.-E.
flüssiger Sauerstoff	4·0	4·0
flüssiges Argon	4·0	4·0
flüssiger Stickstoff	4·4	4·4
Wasser	3·7	3·6
Benzol	6·0	5·9
Äthylalkohol	5·7	6·2
Ameisensäure	4·5	4·5

Die Untersuchung der eventuellen Änderungen der amorphen Ringe bei der Polymerisation bietet nun gleichzeitig Gelegenheit, dieses interessante Ergebnis Keesoms näher zu beleuchten; darin liegt ein zweiter Grund, weshalb eben das Studium amorpher polymerisierender Substanzen interessant ist. Denn, wenn diese Auffassungen richtig sind und sich ohne weiteres auf polymerisierte Moleküle übertragen lassen, so müsste man erwarten, dass der Durchmesser des amorphen Ringes bei der Polymerisation bedeutend abnimmt. Denn das Molekulargewicht wird auf ein Vielfaches steigen, während die Dichte sich zwar erheblich und bemerkenswert, aber doch im Verhältnis zum Molekulargewicht nur wenig ändert. So ist z. B. die Dichte des Isoprens angeblich 0·7, die des Kautschuks 0·9.

Freilich ist es noch nicht sichergestellt worden, dass die eben beschriebene Auffassung des Entstehens des amorphen Ringes richtig ist, und dass die Identitätsperiode desselben wirklich übereinstimmt mit dem mittleren Abstand der Schwerpunkte zweier benachbarter Moleküle; sondern dieselbe könnte irgendeiner intramolekularen Identitätsperiode entsprechen, wie R. Wyckoff[1]) das annimmt. Auch wäre noch an die Möglichkeit zu denken, dass die betreffende Identitätsperiode eine ist, welche mit dem mittleren

[1]) Amer. Journ. of Sc. 5, 405 (1923).

Abstände von **Atome** übereinstimmt[1]). Es war nun zu erwarten, dass eine Untersuchung, welche die Änderung des Diameters solcher amorpher Ringe bei der Polymerisierung verfolgt, für die Frage wie das Zustandekommen dieser sogenannten amorphen Interferenzen erklärt werden muss, bei weiterer Entwicklung wichtig werden könnte.

2. Die Auswahl der polymerisierten Substanzen.

Prof. H. Staudinger war so freundlich, mir zu diesem Zwecke eine Reihe von polymerisierten Substanzen zu bereiten, nebst den Flüssigkeiten einfacher Molekulargrösse, aus denen sie durch Polymerisierung hervorgegangen waren. Es kamen zur Untersuchung die Systeme[2]):

Styrol — Metastyrol; Isopren — Kautschuk; Akrylsäure — polymerisierte Akrylsäure; Dicyclopentadien[3]) — Cyclopentadien-Kautschuk; Chinesisches Holzöl — dasselbe kalt polymerisiert, dasselbe in der Hitze polymerisiert.

Nach der Auffassung H. Staudingers entsteht — wie schon gesagt — in allen diesen Fällen die Polymerisierung durch Aneinanderkettung der kleinen Moleküle zu langen Ketten (gestreckte oder spiralförmige).

3. Versuchsmethode.

An diesem schönen Material, das mir Prof. H. Staudinger bereitwilligst zur Verfügung gestellt hat, habe ich nun mit Kupferstrahlung die Röntgendiagramme aufgenommen. Die flüssigen Substanzen wurden in sehr dünnen Glasröhrchen — lumen 1·0 bis 1·5 mm — Wanddicke höchstens einige $^1/_{100}$ mm — aufgenommen. Bei flüchtigen Substanzen war das Röhrchen auch oben geschlossen. Die polymerisierten Substanzen wurden in möglichst massiven Stäbchen von 1·0 bis 1·5 mm durchstrahlt. Es wurde möglichst vermieden, die feste Substanz zu dehnen oder zu pressen vor der Aufnahme; wegen der Änderung des Röntgenspektrums des synthetischen (und des natürlichen) Kautschuks bei der Dehnung schien eine solche Vorsorge jedenfalls

---

[1]) Eine Übersicht der verschiedenen Theorien findet man z. B. bei R. Wyckoff, loc. cit. und bei Bothe, im Handbuch der Physik, **53**.

[2]) Inden gibt ein Polymerisierungsprodukt Parainden, von dem es unsicher ist, wie das Röntgenspektrum aufgefasst werden muss. Darum lasse ich dieses System lieber ausser Betracht.

[3]) Leider stand mir kein Monocyclopentadien zur Verfügung; da wir nicht wissen, ob bei der Bildung des Dimeres eine Änderung des amorphen Ringes auftritt, kann eine eventuelle Differenz bei dem Übergang in hochpolymerisierte Substanz nicht einfach gedeutet werden.

besser. Sowohl das Röhrchen bzw. Stäbchen wie die photographische Platte standen senkrecht zum parallelen Bündel Röntgenstrahlen.

Die Flüssigkeiten ergaben einen amorphen Ring von der gleichen Art wie Keesom u. a. denselben bei Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen beschrieben hat. Ausserhalb desselben liegen vielfach noch diffuse Schwärzungen, welche mit einem oft ziemlich scharfen Rand (Ring?) aufhören; diese letztgenannten Schwärzungen sind nur an dunkel beleuchteten Negativen gut sichtbar. Die angewandten Glasröhrchen führen leicht zu einer ziemlich starken Absorption der Kupferstrahlung, so dass dunkle Negative lange Expositionszeiten erfordern. Bei schwächeren Negativen ist die Peripherie der Negative oft schlecht zu studieren. Da die Bedeutung dieser diffusen Schwärzungen und dieser peripheren Ringe noch gänzlich unklar ist, werde ich mich in dieser ersten Publikation auf das Angeben des Diameters des Hauptrings beschränken. Die polymerisierten Substanzen gaben dann ähnliche amorphe Ringe wie die Flüssigkeiten.

Zuerst ist aber noch die von R. Wyckoff aufgeworfene Frage[1]) zu diskutieren, ob nicht bei der oben angegebenen Versuchstechnik – welche zuerst von Keesom angegeben wurde — der aufgenommene amorphe Ring von den Glasröhrchen stammen könnte. Wyckoff ist so weit gegangen, dass er gezweifelt hat, ob das von Keesom beobachtete Spektrum von flüssigem Argon nicht einfach ein Glasspektrum ist. Dieser Einwand scheint mir nicht stichhaltig. Einmal lässt sich leicht nachweisen, dass die Glasröhrchen an sich kein Röntgenspektrum von Bedeutung geben. Und andererseits geben verschiedene Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Oktylalkohol, in ähnlichen Röhrchen Ringe von konstantem, aber verschiedenem Diameter[2]). Beides konnte ich auch selber feststellen.

Das Vermessen der aufgenommenen Negative bietet eigentümliche Schwierigkeiten, weil der breite Ring nicht einen bestimmten Diameter, sondern viele verschiedene Diameter besitzt, je nachdem man den Diameter definiert. Nach verschiedenen Versuchen fand ich folgende Methode zweckmässig. Mit einem Zirkel mit feinen Spitzen, welche mit Feineinstellung auseinandergeschraubt werden können, wird jede Spitze auf eine Mitte des Ringes eingestellt; so wird der Abstand zwischen diesen beiden Mitten gemessen, und zwar in der Richtung senkrecht zur Richtung des Glasröhrchens. Der Abstand der beiden Spitzen wird dann auf einem Teilstab gemessen (abgelesen auf $1/2$ mm, geschätzt auf $1/10$ mm). Die Messungen wurden immer von der gleichen Person möglichst gleichartig und bei allen Negativen in der gleichen Art gemacht; auch wurden so viel wie möglich alle Negative gleich dunkel angefertigt. Die einzelnen Ab-

[1]) R. Wyckoff, loc. cit.; derselbe, The structure of crystals, 1924, S. 388.

[2]) Überdies fand Keesom das gleiche Röntgenspektrum von Argon bei Aufnahmen in Röhrchen von dünnem Aluminium.

lesungen stimmten innerhalb eines halben Millimeters miteinander überein. Es wurden von jedem Diameter 18 Einzelmessungen gemacht und der Mittelwert derselben genommen. In derselben Art wurde der Aussenrand und der Innenrand des Ringes bestimmt. Hier waren die Abweichungen zwischen den einzelnen Beobachtungen etwas grösser; „Aussen-“ und „Innenrand“ sind an sich schon schlecht definierte Begriffe. Doch mag es nützlich sein, diese Werte anzuführen, da sie einmal den direkt abgelesenen Mittelwert kontrollieren, andererseits ein ungefähres Mass für die Breite des „amorphen“ Ringes geben. Ob Photometrieren hier zu etwas genaueren Werten führt, wird zur Zeit noch näher untersucht.

Die angegebenen Werte für den Diameter des amorphen Ringes sind behaftet mit der Unsicherheit mit der die „Mitte“ des breiten Ringes definiert ist. Die Unsicherheit beträgt wohl $^1/_2$ mm. Doch sind vergleichende Messungen (z. B. der Substanz und ihres Polymers) möglicherweise genauer, soweit es auf Vergleichung ankommt (da immer in derselben Art abgelesen wurde). Es wurden immer die einfache Substanz und ihr Polymerisierungsprodukt nacheinander in derselben Kamera aufgenommen, beim gleichen Abstand zwischen Präparat und Platte; in dieser Art spielen die Unsicherheiten im Abstand zwischen Präparat und Platte eine möglichst kleine Rolle.

4. Versuchsergebnisse.

Es sei mir gestattet, die folgenden Zahlen anzuführen; für die Vergleichung sind die fettgedruckten (von Mitte zu Mitte) die hauptsächlich wichtigen.

	Diameter des Ringes		
	von Mitte zu Mitte	von Innenrand zu Innenrand	von Aussenrand zu Aussenrand
a) Isopren und Kautschuk[1].			
Isopren	**17·3** **17·7**	15·4 15·7	19·9 19·3
Kautschuk . . .	**17·7**	15·1	20·3
Abstand zwischen Präparat und Platte 27·5 mm.			
b) Isopren und Kautschuk.			
Isopren	**19·6** **19·0**	17·9 17·3	22·5 21·4
Kautschuk . . .	**19·3**	17·0	22·2
Abstand zwischen Präparat und Platte 30·3 mm.			

[1]) Natürlicher durch Extraktion mit Aceton von Harzen befreiter Hevea-Rohkautschuk; hellgelbes, durchsichtiges Präparat, das keine Kristallinterferenzen, nur ein „amorphes“ Röntgenspektrum gibt.

	Diameter des Ringes		
	von Mitte zu Mitte	von Innenrand zu Innenrand	von Aussenrand zu Aussenrand
c) Isopren und Kautschuk.			
Isopren	**27·6**	24·3	31·5
	27·6	24·3	31·5
Kautschuk . . .	**27·8**	24·1	31·6
	28·0	24·4	31·8
Abstand zwischen Präparat und Platte 43·3 mm.			
d) Styrol und Metastyrol.			
Styrol	**29·7**	24·9	34·7
Metastyrol . . .	**30·4**	26·5	35·2
Abstand zwischen Präparat und Platte ungefähr 43·3 mm.			
e) Styrol und Metastyrol.			
Styrol	**28·8**	24·3	34·1
	28·2	27·1	34·1
	28·3	24·1	34·1
Metastyrol . . .	**28·7**	25·1	34·0
	28·8	25·2	34·2
	29·2	25·7	34·2
Abstand zwischen Präparat und Platte 43·3 mm. Diese Versuchsreihe darf als besonders genau gelten.			
f) Dicyclopentadien und Cyclopentadien-Kautschuk[1]).			
Dicyclopentadien	**19·0**	17·3	21·2
Cyclopentadien-Kautschuk . .	**20·7**	18·7	23·0
Abstand zwischen Präparat und Platte 34·7 mm.			
g) Dicyclopentadien und Cyclopentadien-Kautschuk.			
Dicyclopentadien	**25·0**	20·6	29·1
Cyclopentadien-Kautschuk . .	**26·0**	23·5	29·1
Abstand zwischen Präparat und Platte 43·3 mm.			
h) Akrylsäure und polymerisierte Akrylsäure[2]).			
Akrylsäure . . .	**20·6**	18·2	23·8
polymere Akrylsäure	**19·6**	16·9	22·6
	19·4	16·8	23·1
Abstand zwischen Präparat und Platte 27·5 mm.			

[1]) Cyclopentadien-Kautschuk ist sehr empfindlich für Luftsauerstoff; es wurde daher in Stickstoff aufbewahrt und unter Stickstoff in Glasröhrchen gefüllt; die letztgenannten wurden oben zugeschmolzen.

[2]) Beide Präparate wurden in zugeschmolzenen Glasröhrchen untersucht.

	Diameter des Ringes		
	von Mitte zu Mitte	von Innenrand zu Innenrand	von Aussenrand zu Aussenrand
i) Akrylsäure und polymeriserte Akrylsäure.			
Akrylsäure . . .	**22·6**	19·6	26·3
	22·2	19·8	25·4
polymerisierte Akrylsäure . .	**22·0**	18·5	25·8
	21·9	18·6	25·4
Abstand zwischen Präparat und Platte 30·3 mm.			
j) Flüssiges und polymerisiertes chinesisches Holzöl.			
flüssig, nicht polymerisiert . .	**30·3**	27·7	33·5
kaltpolymerisiert	**30·6**	28·3	33·6
heiss polymeris.	**30·0**	26·8	33·2
Abstand zwischen Präparat und Platte 43·3 mm.			

Übersehen wir das Ergebnis dieser Versuche. Es stellt sich dann klar heraus, dass innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler der Diameter des amorphen Ringes sich bei der Hochpolymerisierung nicht ändert[1]). In gewissen Fällen, wie z. B. bei Isopren und Kautschuk war der amorphe Ring vor und nach der Polymerisierung nicht zu unterscheiden. In einigen anderen Fällen, z. B. bei Styrol-Metastyrol ist der Ring der unpolymerisierten Flüssigkeit etwas breiter und in der Begrenzung weniger scharf als der Ring des Polymerisates.

Es besteht daher ein auffälliger Widerspruch zwischen den Zahlen bei Flüssigkeiten mit sehr kleinen Molekülen, welche H. W. Keesom untersucht hat und den Zahlen bei den Hochpolymerisaten. Im ersten Fall wird der Diameter des Ringes bestimmt durch den Ausdruck $1{\cdot}33\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$, im zweiten Falle versagt die Formel ganz. Damit wird aber meiner Ansicht nach der Befund Keesoms bei niedrig-molekularen Flüssigkeiten keineswegs widerlegt oder in seiner Bedeutung geschmälert.

Auf die wahrscheinliche Deutung dieses interessanten Widerspruchs komme ich aber erst später zurück. Aber als Parallele zu den im Anfang erwähnten Ergebnissen der röntgenspektrographischen Unter-

[1]) Zwischen Dicyclopentadien und Cyclopentadien-Kautschuk besteht ein kleiner Unterschied, der aus früher erwähnten Gründen schwierig zu bewerten ist.

suchung hochpolymerer Verbindungen ist das Ergebnis, dass der intensivste amorphe Ring, an dem Keesom seine Betrachtungen über den mittleren Abstand der Moleküle geknüpft hat, sich bei der Hochpolymerisierung nicht wesentlich in seiner Grösse ändert, jedenfalls sehr interessant.

Die Untersuchung wird fortgeführt mit der Vermessung der peripheren Ringe und Schwärzungen.

Hier wurden in gewissen Fällen (z. B. bei synthetischen Kautschuken) periphere scharfe Kreise beobachtet, die bis jetzt im Spektrum der flüssigen Substanz nicht gefunden werden konnten. Im intensivsten Ring stimmten die Spektra gut überein. Es erhebt sich die Frage, ob das so gedeutet werden kann, dass diese synthetischen Kautschuke sich — schon ungedehnt — in einem Übergangszustand zwischen amorph und kristallinisch befinden, in welchem sie sowohl breite „amorphe“ wie linienförmige Interferenzen geben. Diese wichtige Frage erfordert eine eingehende Behandlung in einem zweiten Teile dieser Abhandlung. Auch die eventuell bei Polymerisation auftretenden Ringe von sehr kleinem Diameter werden dort besprochen werden[1]).

5. Zusammenfassung.

1. Bei der Hochpolymerisierung von Flüssigkeiten zu amorphen Substanzen (Harzen) bleibt der Durchmesser des hauptsächlichen amorphen Ringes in erster Annäherung unverändert.

2. Das Röntgenspektrum von Kautschuk ist nicht zu unterscheiden von dem von Isopren im Diameter dieses amorphen Ringes.

3. Auf Grund der Untersuchungen von Keesom an Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen hätte man eher eine starke Abnahme des Diameters erwartet, da ja der Diameter eben dieses Ringes ein Mass sein soll für den mittleren Abstand zweier Moleküle.

Die Versuche wurden ausgeführt im Physikalischen Laboratorium B der Universität Kopenhagen während meines dortigen Aufenthalts. Herrn Prof. H. M. Hansen bringe ich meinen herzlichsten Dank für seine Gastfreiheit und seine Hilfe bei den Versuchen.

[1]) Eine kurze Beschreibung der bei der Polymerisierung neu auftretenden Ringe habe ich gegeben in der Chem.-Ztg. **51**, 53 (1927). Sie scheinen mir für die Theorie der Erscheinung wichtig zu sein. (Anmerkung bei der Korrektur.)

Amsterdam, September 1926.

Über den Einfluss der Salze auf die Löslichkeit des Wassers in Phenol.

Von

R. Cernatescu und E. Papafil.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 11. 26.)

Nach Nernst[1]) und Rothmund[2]) gilt für die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten in Wasser (η_0) und in einer Salzlösung (η)

$$K = \frac{1}{n} \cdot \log \frac{\eta_0}{\eta}, \tag{1}$$

bei geringer Verschiedenheit beider Grössen also

$$K = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 n}. \tag{1a}$$

Nach Rothmund[2]), Gordon[3]), P. Bogdan[4]) und anderen trifft diese Beziehung für verdünnte Lösungen gut, für konzentrierte schlechter zu.

Bei konstanter Temperatur hängt K von der Natur des Salzes ab und ist also ein Mass für dessen Einfluss auf die Löslichkeit des gewählten Nichtelektrolyten. Hierfür kennt man einige Regelmässigkeiten. Vielfach, doch nicht ausnahmslos, ist die Reihenfolge der Salze dieselbe bei verschiedenen Nichtelektrolyten (Rothmund, Euler). Bezüglich der Ionen des Salzes ist der Effekt additiv. Kaliumsalze wirken stärker als die des Ammoniums, schwächer als die des Natriums. Die Reihe der Anionen ist: Sulfat, Chlorid, Nitrat, bei den Halogenen: Chlor, Brom, Jod.

Indessen lässt sich, nach Rothmund, eine Beziehung zwischen dieser Löslichkeitserniedrigung und anderen Eigenschaften der Salze, wie sie sich nach dem periodischen Systeme ordnen, nicht feststellen.

Für die Kationen hat man die Reihe NH_4, Cs, Li, Rb, K, Na ge-

---

[1]) Siehe auch Setchenow, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 117 (1889); Ann. Chim. Phys. (6) **25**, 226 (1892).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401 (1900); **40**, 611 (1903).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 1 (1895).

[4]) Ann. Univ. Jassy **2**, 1 (1902).

funden, doch kommt Rothmund[1]) auch hier zu dem Schlusse: „Eine Beziehung zur Stellung der Metalle in der Spannungsreihe oder einer anderen chemischen Eigenschaft ist auch hier nicht erkennbar."

Wir wollen nun untersuchen, ob es eine Beziehung zwischen dem Löslichkeitseinflusse der Ionen und anderen Eigenschaften der Elemente gibt.

Zu unseren Versuchen haben wir nicht Löslichkeitsisothermen bestimmt, wie die zitierten Autoren, sondern Trübungstemperaturen der Phenolschicht des Systems Wasser—Phenol—Salz bei konstanten Gesamtmengen an Wasser und Phenol und verschiedenen Salzkonzentrationen. Es wird also die Löslichkeitserniedrigung des Wassers in Phenol durch den Salzzusatz beobachtet.

Wir haben bei $t = 18^{\circ}$ eine eben an Wasser gesättigte Phenollösung bereitet. Setzt man zu dieser Salz, so wird sie sich gewöhnlich trüben und bei höherer Temperatur t' wieder klar werden. Die Differenz $t' - t$ ist das Mass der durch das Salz bewirkten Löslichkeitserniedrigung des Wassers im Phenol. Da bei t' mit Salz das Verhältnis von Wasser und Phenol das gleiche ist wie ohne Salz bei $t = 18^{\circ}$, so ist also die Wasserlöslichkeit bei t' die gleiche wie bei t. Es bleibt also η, die Konzentration des der „Aussalzung" unterworfenen Nichtelektrolyten, konstant; da nun die molare Depression K fast unabhängig von der Temperatur ist[2]), so können wir die Gleichung (1), welche für kleine Effekte und konstanten Wert von η in der Form

$$\frac{\eta - \eta_0'}{\eta} = K \cdot n',$$

oder auch

$$\frac{\eta - \eta_0}{n} = K \tag{2}$$

geschrieben werden kann, in dieser Form prüfen, obwohl wir nicht isotherme Verschiebungen, sondern Temperaturänderungen beobachtet haben.

Vor Mitteilung unserer Versuche wollen wir die Beziehung der Löslichkeitsverminderung des Wassers durch Salze zu dem von Schreinemakers[3]) aufgestellten Diagramm erörtern.

Nach Schreinemakers[4]) und H. A. Lorentz[5]) wird die Tempe-

[1]) Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung S. 154 (1907).

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 95 (1898).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 305 (1898).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 332 (1898).

ratur der völligen Mischbarkeit zweier teilweise mischbaren Komponenten durch Zugabe eines Salzes erhöht, wenn dieses in der weniger konzentrierten Phase besser löslich ist, anderenfalls erniedrigt.

Diese Temperatur ist nach Schreinemakers[1]) und Duhem[2]) ein kritischer Punkt, bei ihr ist die Zusammensetzung beider Phasen identisch.

Bei zweiphasigen, ternären Systemen, wie wir sie untersucht haben, entsprechen diese Temperaturen keinen kritischen Punkten mehr, weil die bei gleicher Temperatur koexistenten Phasen verschiedene Zusammensetzung haben (Schreinemakers, loc. cit.).

In dem Schreinemakersschen Diagramm sind die Abszissen Temperaturen, die Ordinaten relative Sättigungskonzentrationen der einen Komponente bezogen auf die Gesamtmenge von allen drei; den Maximalabszissen entsprechen verschiedene Ordinaten. Es ist also das Verhältnis von zwei Komponenten in den Übergangspunkten nicht mehr identisch mit dem ihres kritischen binären Gemisches.

Die von uns bestimmten Temperaturen entsprechen nicht dem Übergange des zweiphasigen Systems in das einphasige, da die Zusammensetzung des Gemisches nicht die der kritischen Temperatur (65·3°) ist, sondern für die der anderen Temperatur (18°) gilt. Sie entsprechen vielmehr im Temperaturzusammensetzungsdiagramme der durch den Zusatz bewirkten Temperaturänderung auf der Kurve konstanten Verhältnisses von Wasser zu Phenol.

Setzt man Wasser : Phenol $= a$, Salz : Phenol $= b$, und wählt a, b und T, die Temperatur, als Koordinaten, so liegen alle Ebenen der (b, T)-Kurven senkrecht auf a. Solche Kurven haben wir bestimmt; wir dürfen sie als Linien der Löslichkeit des Salzes in einem bestimmten Wasser—Phenolgemisch auffassen.

Unsere Versuchsmethode ist fast dieselbe wie die von A. Boutaric und Y. Nabot[3]) in ihrer Untersuchung über den Einfluss eines Zusatzes auf die Mischbarkeit von Wasser und Phenol benutzte: Statt der Temperatur, bei welcher Klärung eintritt, haben wir durch Abkühlen die der eben beginnenden Trübung beobachtet.

Wir glaubten so bessere Resultate zu erhalten, wenn auch, wie Rothmund gezeigt hat, diese beiden Temperaturen nur wenig verschieden sind. Vielleicht beruht die Verschiedenheit nur auf ungleichmässiger Temperaturverteilung.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 305 (1895).
[2]) Traité él. méc. chim. IV, 1899. 176.
[3]) Journ. chim. phys. **20**, 484 (1923).

Die Temperatur im Thermostaten wurde sehr nahe gleich der gesuchten gemacht, nachdem diese durch Vorversuche näherungsweise ermittelt war. Die Lösungen befanden sich in Kolben (50 bis 100 cm³) mit $^1/_{10}$-Grad-Thermometern; sie werden dauernd geschüttelt. Man nahm sie zur Beobachtung einen Moment aus dem Thermostaten und näherte die Temperatur — auf 0·05° genau — wenn Opaleszenz auftrat.

So wurde auch die gesättigte Lösung von Wasser in Phenol bei 18° bereitet.

Die Löslichkeit von Phenol in Wasser wurde nach Rothmunds[1]) Tabelle interpoliert, für 18° extrapoliert. Zwischen 30° und 40° wurde die Kurve etwas unter dem von Rothmund für 35° gegebenen Werte geführt, weil dieser etwas aus dem glatten Zuge herausfällt. Die Konstante der Formel (2) wird dadurch kaum beeinflusst.

Fig. 1.

[1]) Landolts Tabellen, Seite 597.

Tabelle 1.

t°	%		Mol		g Wasser für 1000 g Phenol	Differenz zwischen Wasser bei t° und 18° für 1000 g Phenol		Differenz zwischen Wasser bei t° und 18° für 1000 g Phenol + Wasser	
	Phenol	Wasser	Phenol	Wasser		g	Mol	g	Mol
18	72·546	27·454	0·772	1·525	378	0	0	0	0
20	72·24	27·76	0·77	1·542	384	6	0·333	3·06	0·17
25	71·38	28·62	0·759	1·59	401	23	1·28	11·66	0·648
30	69·95	30·05	0·744	1·66	429	51	2·83	25·96	1·44
35	68·28	31·72	0·726	1·76	464	86	4·778	42·66	2·37
40	66·81	33·19	0·71	1·84	497	119	6·61	57·36	3·18
45	65·02	34·98	0·692	1·94	538	160	8·89	75·26	4·19

In den folgenden Tabellen enthält die erste Spalte die Anzahl Mol. c des Salzes in 1000 g Phenol—Wassergemisch, die zweite die Trübungstemperatur t, die dritte die Differenz $t - 18^{\circ}$, die letzte die Konstante $K = \frac{\eta - \eta_0}{n}$.

Tabelle 2. Kaliumchlorid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·03136	36·6	18·6	81·5
0·03096	36·575	18·575	82·3
0·02567	34·275	16·275	82·6
0·02466	33·95	15·95	83·1
0·02464	33·8	15·8	83·2
0·02065	31·5	13·5	81·1
0·01702	29·85	11·85	82·2
0·01239	27·25	9·25	79·5
0·01216	27·1	9·1	78·9
0·005863	23·15	5·15	77·6
0·004724	22·25	4·25	78·3
0·004139	21·8	3·8	79·7
0·00327	21·25	3·25	84·0

Mittel: 81·1

Tabelle 3. Natriumchlorid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·0284	42·9	24·9	132·4
0·02329	39·15	21·15	130·5
0·01846	35·6	17·6	128·9
0·01619	33·8	15·8	127·4
0·01083	29·7	11·7	128·0
0·00152	20·4	2·4	131·6

Mittel: 129·6

Tabelle 4. Rubidiumchlorid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·02004	28·825	10·825	61·6
0·007457	23·25	5·25	62·0
0·005129	21·65	3·65	61·4
0·001189	19·1	1·1	(71·5)

Mittel: 61·1

Tabelle 5. Ammoniumchlorid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·03482	33·475	15·475	58·9
0·03227	32·4	14·4	57·5
0·02055	28·55	10·55	58·4
0·01934	28·05	10·05	56·8
0·0161	27·0	9·0	58·4
0·01337	25·65	7·65	(55·3)
0·007482	22·9	4·9	58·8
0·001199	19·15	1·15	(66·7)

Mittel: 58·13

Tabelle 6. Cäsiumchlorid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·01677	21·75	3·75	19·0
0·009442	20·55	2·55	22·2
0·005463	19·5	1·5	22·0

Mittel: 21·1

Tabelle 7. Kaliumbromid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·03925	38·55	20·55	74·0
0·02201	31·125	13·123	73·1
0·01373	27·05	9·05	69·5
0·00693	23·325	5·325	76·6
0·002098	19·85	1·85	71·5
0·001443	19·325	1·325	71·0

Mittel: 71·3

Tabelle 8.
Ammoniumbromid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·0587	39·2	21·2	51·8
0·04671	35·4	17·4	50·3
0·02921	30·6	12·6	52·0
0·01482	25·5	7·5	48·5
0·01147	24·125	6·125	48·8
0·001952	19·35	1·35	53·8

Mittel: 50·9

Tabelle 9. Natriumbromid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·0293	41·4	23·4	118·1
0·02457	39·15	21·15	123·3
0·01793	34·65	16·65	122·4
0·01615	32·7	14·7	117·6
0·005387	24·4	6·4	105·5

Mittel: 117·4

Tabelle 10. Kaliumjodid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·02535	29·9	11·9	55·6
0·0220	28·8	10·8	55·6
0·00924	23·65	5·65	55·2
0·007506	22·75	4·75	55·3
0·005504	21·6	3·6	55·9

Mittel: 55·56

Tabelle 11. Natriumjodid.

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·02558	35·25	17·25	90·7
0·02259	33·6	15·6	89·4
0·01995	32·35	14·35	90·7
0·01955	32·05	14·05	90·0
0·01749	30·975	12·975	90·6
0·01737	30·8	12·8	89·5
0·01602	30·1	12·1	89·2

Mittel: 90·0

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·01519	29·5	11·5	81·9
0·009648	26·05	8·05	82·4
0·007742	24·65	6·65	78·9
0·006121	23·5	5·5	79·8
0·005697	23·15	5·15	79·9
0·00476	22·4	4·4	80·9
0·004436	22·275	4·275	82·3

Mittel: 81·0

Tabelle 12.
Lithiumjodid ($LiJ \cdot 2\,H_2O$).

c	t	$t - 18^{\circ}$	K
0·01942	32·5	14·5	94·3
0·01732	31·15	13·15	92·6
0·01192	27·9	9·9	90·6
0·008902	26·125	8·125	91·55
0·006238	24·1	6·1	89·7
0·002879	20·95	2·95	86·9

Mittel: 90·94

Wie K bei diesen geringen Zusätzen zu erwarten, ist gut konstant[1]. Auffällig ist der Sprung bei NaJ, wo K oberhalb 30·5° den Wert 89·95, unterhalb 29·5° aber 81 zeigt. Dies hängt wahrscheinlich mit einer Änderung des Molekularzustandes des Salzes in Lösung zusammen.

[1]) Fussnote 1 siehe nächste Seite.

Bei den Chloriden zeigt K die Reihe:

Na	*K*	*Rb*	NH_4	*Cs*
129·6	81·1	61·1	58·1	21·1.

Durch Auftragen der Differenzen $t - 18^{\circ}$ als Abszisse und m als Ordinaten erhalten wir das Diagramm 2.

Fig. 2.

Dividieren wir für jede Temperatur die Wasserlöslichkeit (vgl. Diagramm 1) durch die Ordinate in Diagramm 2, so erhalten wir die Löslichkeitserniedrigung des Wassers für jede Salzkonzentration.

[1] Der oben (siehe S. 335) erwähnte geringe Unterschied der ausgeglichenen Kurve lässt sich an der folgenden kleinen Tabelle für $NaCl$ erkennen:

t	K	$K_{\text{(berichtigt)}}$
36·6	81·3	85·0
36·575	82·3	84·7
33·95	83·1	86·4

Die Löslichkeit der Chloride folgt der Reihe:

Na, *K*, *Rb*, NH_4, *Cs*.

Für die Bromide erhalten wir für *K* die Reihe:

Na	*K*	NH_4
117·4	71·3	50·87,

für die Jodide die Reihe:

Li	*Na*	*K*
99·94	(90); 80·1	55·56.

Die Erniedrigung der Löslichkeit von Wasser in Phenol ergibt die Reihe:

Li, *Na*, *K*, *Rb*, NH_4, *Cs*.

Bei den Anionen zeigen die Kaliumsalze:

Cl	*Br*	*J*
81·1	71·3	55·56,

die Natriumsalze:

Cl	*Br*	*J*
129·6	117·4	(90); 80·1,

die Ammoniumsalze:

Cl	*Br*
58·13	50·9.

Von *Cl* zu *J* sinkt also der Effekt immer.

Rothmund hat die Reihe NH_4, *Cs*, *Li*, *Rb*, *K*, *Na* gefunden, unsere Reihe lautet dagegen *Cs*, NH_4, *Rb*, *K*, *Na*, *Li*, wie sich die Elemente — vom Ammonium ist hierbei abzusehen — im periodischen System ordnen.

Für die Metalle der ersten Spalte steigt die Solvatations- und Hydratationskraft von *Cs* zu *Li* bekanntlich an. Die durch Salze verursachte Löslichkeitsabnahme des Wassers in Phenol hängt sicher mit Solvatation zusammen; die danach zu erwartende Reihenfolge haben wir gefunden.

Nach Debye sind Wassermolekeln — allgemein Flüssigkeitsmolekeln — als Dipole aufzufassen; Auflösung eines Elektrolyten bewirkt Orientierung der Dipole als Atmosphäre um die Ionen. Zufügung eines Nichtelektrolyten vermindert, wie Debye[1]) gleichfalls gezeigt hat, infolge Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums die Salzlöslichkeit. Je kleiner die Masse ist, auf der sich elektrische Ladung befindet, desto grösser ist diese Abnahme. Dies hängt zusammen mit

[1]) Physik. Zeitschr. **26**, 22 (1925).

der Anomalie der Elemente der ersten Spalte, deren Radien sich, nach Ionenbeweglichkeiten berechnet, umgekehrt ordnen als man erwarten sollte.

Born[1]) führte deshalb in das Gesetz von Stokes einen scheinbaren Radius R^+ ein, der mit dem wahren, R, und dem „charakteristischen", R_0, durch die Gleichung:

$$R^+ = R\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\right]$$

verbunden ist. R_0 ist definiert durch

$$R_0 = \sqrt{\alpha \frac{n \cdot F \cdot M}{a \cdot T}},$$

wo a die Gaskonstante ist, M das Dipolmoment der Lösungsmittelmolekeln, α eine zwischen 1 und dem reziproken Werte der Dielektrizitätskonstanten liegt. Hiernach fand Born, dass der wahre Ionenradius von Cs bis Li abnimmt.

Nach Borns Ergebnissen muss man schliessen, dass J die Dipole nur schwach zu orientieren vermag, und dies stimmt zu den Arbeiten von Jones, Remy, Riesenfeld, Walden über die Solvatationskraft der Ionen.

Setzt man näherungsweise den Einfluss der Jodide gleich dem ihrer Kationen[2]), so ergibt sich nahezu Gleichheit der Verhältnisse korrespondierender Werte von K und der Quotienten der wahren Radien nach Born.

$$\frac{LiJ}{NaJ} = \frac{90{\cdot}94}{51} = 1{\cdot}12, \quad \frac{NaJ}{KJ} = \frac{81}{55{\cdot}56} = 1{\cdot}46, \quad \frac{LiJ}{KJ} = \frac{90{\cdot}94}{55{\cdot}56} = 1{\cdot}64;$$

nach Born:

$$\frac{Na}{Li} = 1{\cdot}13, \qquad \frac{K}{Na} = 1{\cdot}35, \qquad \frac{Li}{K} = 1{\cdot}52.$$

Dies spricht also für die Werte von Born, obwohl H. Schmick[3]) schliesst, dass die Theorie von Debye die Anomalie der Elemente der ersten Spalte nicht völlig erklären könne.

Zusammenfassung.

Es wurde die Löslichkeit von Salzen in Phenol bestimmt, das bei 18° mit Wasser gesättigt ist.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 401 (1920).

[2]) Dass $LiJ\ 2\ H_2O$ enthält, kommt wegen der geringen Konzentrationen nicht in Betracht. Bei Ca- und Mg-Salzen wird dies stärker ins Gewicht fallen.

[3]) Zeitschr. f. Physik **24**, 56 (1924); siehe auch Handb. d. Radiol. **6**, 667 (1925).

Die Löslichkeit entspricht der Reihenfolge der Elemente im periodischen System; die Löslichkeit des Wassers in Phenol wird nach der gleichen Reihenfolge erniedrigt.

Hält man das Verhältnis von Phenol zu Wasser konstant, so lässt sich die Rothmundsche Gleichung in der Gestalt:

$$\frac{\eta - \eta_0}{n} = K$$

prüfen. Für Alkalijodide ist K umgekehrt proportional zum wahren Radius der Metallionen, wie er von Born berechnet worden ist.

Herrn Prof. P. Bogdan, dem Direktor des Laboratoriums, sprechen wir für sein Entgegenkommen bei unseren Studien unseren Dank aus.

Jassy, Laboratorium für Physikalische Chemie.

Kontaktkatalyse und Aktivierung der Gase durch Adsorption[1].

Von

Hugh S. Taylor und **Georg Kistiakowsky**.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 11. 26.)

Zwei vor kurzer Zeit in dieser Zeitschrift veröffentlichte Abhandlungen scheinen ein Zeichen von erneutem Interesse für die Kontaktkatalyse zu sein. Schmidt[2]) behandelt in seiner Arbeit die allgemeine Frage der Hydrierungskatalysatoren, die relative Wirksamkeit verschiedener Metalle und ihre Adsorptionsfähigkeit. Auch die Frage nach der Natur des katalytisch aktivierten Wasserstoffs wird diskutiert. Schwab und Pietsch[3]) haben versucht, aus Beobachtungen über die katalytische Zersetzung von Methan einen Mechanismus dieser Reaktion zu finden. Da alle diese Fragen ein Objekt von ausgedehnten Untersuchungen im hiesigen Laboratorium für längere Zeit waren, so scheint es uns nicht überflüssig, den Standpunkt hervorzuheben, zu dem die hiesigen Arbeiten geführt haben, und gleichzeitig die Resultate der neueren Untersuchungen darzustellen. Diese bringen uns dem Zentralproblem der katalytischen Aktivität noch näher, namentlich der Natur der Aktivierung der reagierenden Substanzen durch ihren Kontakt mit dem Katalysator.

Das Resultat der älteren Arbeiten über die Kontaktkatalyse war die nachgewiesene Parallelität der Adsorptionsfähigkeit und katalytischen Wirksamkeit der Stoffe, die als Katalysatoren für verschiedene Reaktionen benutzt wurden.

Der eine von uns hat zusammen mit seinen Mitarbeitern[4]) in einer

---

[1]) Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Princeton (N. J., U. S. A.).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 193 (1925).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 189 (1926).

[4]) Taylor und Burns, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1273 (1921); Pease, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1196, 2235 (1923); Benton, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 887, 900 (1923); Dougherty und Taylor, Journ. Phys. Chem. **27**, 553 (1923).

Reihe von Arbeiten die Parallelität der beiden Eigenschaften für verschiedene Kontaktkatalysatoren nachgewiesen.

Kelber[1]) zeigte, dass auch das absolut sauerstofffreie, elementare Nickel gute Wirksamkeit in vielen Hydrierungsreaktionen besass. Diese Versuche waren mit den Ansichten von Willstätter und der Theorie von Boswell[2]) über die Rolle des Sauerstoffs in den Hydrierungen nicht zu vereinigen. Sie bewiesen vielmehr die massgebende Rolle der Adsorption der reagierenden Stoffe am Katalysator.

Pease[3]) konnte zu noch weitgehenderen Schlüssen gelangen. Messungen der Aktivität in der Hydrierung des Äthylens und der Adsorption beider Gase, die parallel an mehreren Proben von Kupferkatalysatoren ausgeführt wurden zeigten, dass in allen Fällen Äthylen stärker adsorbiert wurde als Wasserstoff. Dabei wirkte der Überschuss des ersteren bei niedrigen Temperaturen hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei höheren Temperaturen, wo die Adsorption der beiden Gase am Kupfer im studierten Druckgebiet sehr schwach war, verschwand auch die hemmende Wirkung des Äthylens.

Mit Hilfe der Adsorptionstheorie von Langmuir erklärte Pease seine Versuche so, dass bei niedrigen Temperaturen die Oberfläche des Kupfers beinahe vollständig mit einer monomolekularen Schicht der adsorbierten Gase, überwiegend des Äthylens, bedeckt ist, und dass Äthylen den Wasserstoff von der Oberfläche zu verdrängen vermag, die aktive Menge des letzteren damit vermindernd. Der grosse Temperaturkoeffizient der Reaktion war im Widerspruch mit der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch eine polymolekulare Adsorptionsschicht des Äthylens bestimmt war. Bei höheren Temperaturen war die Menge der adsorbierten Gase ihren Partialdrucken ungefähr proportional, was den bimolekularen Charakter der Reaktion bei diesen Temperaturen erklärte. Sehr interessante Resultate ergaben die Versuche mit vergifteten Katalysatoren. Pease fand, dass die Adsorptionsfähigkeit des Kupfers für beide Gase vermindert war, wenn es mit einer kleinen Menge von Quecksilberdampf behandelt wurde. Die Adsorption von Äthylen sank auf 0·8, die des Wasserstoffs auf 0·05, die Reaktionsgeschwindigkeit wurde aber auf 0·005 des ursprünglichen Wertes vermindert. Sehr ähnliche Resultate zeigte auch die partielle Zerstörung der Katalysatoren durch Erhitzen. Aus diesen Versuchen schloss Pease,

[1]) Ber. **57**, 136, 142 (1924).

[2]) Proc. Roy. Soc. Canada **16**, Serie 3 (1922).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1196, 2235 (1923).

dass nur an gewissen Teilen der adsorbierten Oberfläche die Reaktion stattfindet und dass diese Teile besonders empfindlich gegen Vergiftung und Wärme sind. Diese Teile der Oberfläche besassen auch besonders starke Adsorptionsfähigkeit, so dass sie schon bei niedrigen Drucken gesättigt wurden.

In einer späteren Arbeit zeigten Pease und Stewart[1]), dass schon sehr kleine Mengen von Kohlenmonoxyd die Aktivität des Kupfers in Hydrierungsreaktionen stark beeinträchtigen, und schrieben es wieder der selektiven Adsorption des Kohlenmonoxydes an den besonders aktiven Teilen der Oberfläche zu. Auch Sauerstoff kann als Gift auf Kupfer- und Nickelkatalysatoren wirken, wie es Larson und Smith[2]) gezeigt haben.

Benton[3]) gelangte in seinen Studien der Oxydation des Kohlenmonoxydes an Katalysatoren zu ähnlichen Schlüssen. Er zeigte, dass die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren in keinem Verhältnis zu ihrer Adsorption des Kohlenmonoxyds stand. Man musste vielmehr zwischen „primärer“ und „sekundärer“ Adsorption unterscheiden, von denen die zweite bei sehr niedrigen Temperaturen (—80°) stark überwog und durch Nebenvalenzkräfte erklärt wurde. Es war möglich, aus der Adsorption von Sauerstoff und Kohlendioxyd die relativen Mengen des primär (also durch Hauptvalenzkräfte) adsorbierten Kohlenmonoxyds zu berechnen. Die so berechneten Mengen ergaben direkt die Reihe der Wirksamkeit der verschiedenen Oxyde.

Sehr wichtig war die Frage nach der Art der Wirkung gewisser Substanzen, die, in kleinen Mengen den Katalysatoren beigemischt, deren Wirksamkeit stark erhöhen.

Russel und Taylor[4]) zeigten, dass das Beimischen von 10% Thoriumoxyd zu dem nachher am Bimsstein reduzierten Nickel die Geschwindigkeit der Reduktion von Kohlendioxyd durch Wasserstoff um 1000% erhöhte. Dagegen wurde die Adsorption von beiden Gasen nur um 20% erhöht. Wenn allerdings keine Trägermaterialien benutzt waren, vergrösserte die Gegenwart von Thoriumoxyd die Oberfläche und dadurch die Adsorptionsfähigkeit der Katalysatoren ganz bedeutend. Doch war die Zunahme der Aktivität immer grösser als die des Adsorptionsvermögens.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1235 (1925).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 346 (1925).

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 887, 900 (1923).

4) Journ. Phys. Chem. **29**, 1325 (1925). Vgl. auch Medsforth, Journ. Chem. Soc. London **123**, 1452 (1923); Armstrong und Hilditch, Proc. Roy. Soc. A, **103**, 586 (1923).

Besonders deutlich tritt die selektive Wirkung der Zusätze in den Versuchen von Hirst und Rideal[1]) hervor. Es wurde das Verhältnis $CO:H_2$ bestimmt, die in Gegenwart von Mischungen von aktiviertem Kupferoxyd mit Palladium verbrannt wurden. Es zeigte sich, dass dieses Verhältnis durch kleine Zusätze von Palladium erhöht wurde und dass das Maximum bei 0·2 % Palladium lag. Dann sank das Verhältnis wieder, blieb aber höher wie für das reine Palladium. Diese Resultate können weder durch die Annahme, dass Palladium nur die Oberfläche des Katalysators vergrössert, noch durch die Annahme, dass die Wirkung beiden Substanzen additiv ist, erklärt werden. Es muss vielmehr vorausgesetzt werden, dass die Berührungsstellen der beiden Stoffe besondere Wirkung ausüben.

Wyckoff und Crittenden[2]) studierten mit Hilfe der Röntgenstrahlen die Struktur von aktivem Eisen und Mischungen von Eisen mit Kaliumaluminat, die als besonders aktiv für die Ammoniaksynthese bekannt sind. Sie fanden, dass die Gegenwart von Kaliumaluminat weder die Symmetrie noch die Entfernungen der Atome in dem Eisenkristallgitter änderte. Der mehr diffuse Charakter des Spektrums der Mischungen deutete auf feinere Kristalle hin. Daraus schlossen sie, dass diese Beimischung nur die Oberfläche des Katalysators vergrösserte und seinem Sintern unter der Wirkung höherer Temperaturen vorbeugte.

Der eine von uns hat an mehreren Stellen eine Theorie der katalytischen Oberflächen entwickelt[3]), die Rechenschaft über alle oben beschriebenen Beobachtungen zu geben versucht.

Die Röntgenstrahlenanalysen der Metallkatalysatoren hatten ihre grundsätzlich kristalline Struktur nachgewiesen. Die Empfindlichkeit der Katalysatoren für relativ niedrige Temperaturen und ihr Sintern weit unterhalb der Schmelztemperatur des massiven Metalls deutet jedoch darauf hin, dass die regelmässige Anordnung der Atome nicht vollständig erreicht ist und dass die Oberfläche der Kristalle teilweise mit Atomgruppen besetzt ist, für die der Prozess der Kristallisation nicht vollendet ist.

Das folgende Schema kann zur Darstellung solcher Oberflächen herangezogen werden.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London **125**, 685 (1924).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2866 (1925).

[3]) Vgl. z. B. Hugh S. Taylor, Proc. Roy. Soc. A, **108** (1925); Journ. Phys. Chem. **30**, 145 (1926).

```
  |                   |
—Me—                —Me—
  |      Gasphase     |
—Me—                —Me—
  |     |             |
—Me—Me—             —Me—
  |     |     |     |     |
—Me—Me—Me—    —Me—Me—
  |     |     |     |     |     |     |     |
I.  —Me—Me—Me—Me—Me—Me—Me—Me—
  |     |     |     |     |     |     |     |
II. —Me—Me—Me—Me—Me—Me—Me—Me—
  |     |     |     |     |     |     |     |
```

Fig. 1.

Die Atome in der zweiten Schicht des massiven Kristalls sind von allen Seiten mit anderen Metallatomen umgeben. Für die erste Schicht ist diese Bedingung nicht mehr erfüllt. Je weiter die Entfernung von der massiven Masse des Kristalls, desto geringer ist die Sättigung der Valenzkräfte durch Nachbaratome, und die Atome, die am Ende der heraustretenden Gruppen liegen, sind nur mit einem einzigen Atom direkt verbunden.

Es mag betont werden, dass in jedem Kristall die Atome, die an den Ecken liegen, um einen Grad weniger gesättigt sind, als die an den Kanten, und um zwei, als die, die an den Flächen liegen. Eine katalytische Oberfläche wird aber eine bedeutend grössere Zahl von ungesättigten Atomen aufweisen, besonders von den stark ungesättigten „Eck"atomen, die eventuell nur durch Vorhandensein e i n e r Bindung von den gasförmigen Atomen zu unterscheiden sind. Die Verdampfungswärme in den ungesättigten Gruppen wird von Atom zu Atom variieren und wird ungefähr proportional der Zahl der Bindungen sein, die ein Atom in seiner Stelle halten.

Nehmen wir als Beispiel an, dass die Energie einer Bindung $Q = 5000$ cal. ist. Nach der B o l t z m a n n schen Gleichung wird die Verdampfungsgeschwindigkeit der Grösse $e^{-\frac{Q}{RT}}$ proportional sein. Bei 500° abs. wird diese Grösse für einfach gebundene Atome $e^{-\frac{5000}{2\cdot 500}}$, für zweifach gebundene $e^{-\frac{2\cdot 5000}{2\cdot 500}}$ usw. sein. Mit anderen Worten, die höchst ungesättigten Atome werden ihre Lage bei so niedrigen Temperaturen wechseln können, bei denen das massive Metall noch fest ist und keinen merklichen Dampfdruck besitzt [1]).

[1]) Vgl. E s t e r m a n n, Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 441 (1925) und auch die früheren Arbeiten von V o l m e r.

Im allgemeinen wird die ganze Oberfläche adsorptionsfähig, wie es Langmuir[1]) zeigen konnte, aber nicht katalytisch aktiv sein. Nur die ungesättigten Atome, die am stärksten adsorbieren, werden die Fähigkeit haben, die adsorbierten Moleküle zu aktivieren. Im einfachsten Falle kann man sich diesen Prozess als Auflockerung des Molekülverbandes, im Grenzfalle sogar als Dissoziation in Atome vorstellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also nicht durch die gesamte Oberfläche, sondern vielmehr durch die Zahl der ungesättigten Atome eines Katalysators bestimmt.

Ein anderer Faktor, der für die Aktivität der Katalysatoren bestimmend ist, ist die relative Lage und die Entfernungen der aktiven Atome. Dieser „sterische Faktor" spielt eine besondere Rolle dort, wo grosse Moleküle, wie z. B. in organischen Hydrierungen, an der Reaktion teilnehmen, und erklärt die oft beobachtete selektive Wirkung der Katalysatoren[2]).

Die Wirkungsart der „Aktivatoren" kann man auf folgende Ursachen zurückführen: 1. Sie schützen den Katalysator vor dem Sintern und vergrössern auf diese Weise die adsorbierende Fläche, besonders aber die Zahl der ungesättigten Atome. 2. Die Berührungsstellen chemisch verschiedener Stoffe können besondere Wirkungen auf die dort adsorbierten Moleküle ausüben und dadurch selektive Effekte hervorrufen. 3. Es wird die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in gewissen Fällen die Zusätze auch chemisch an der Reaktion teilnehmen, indem sie z. B. die vom Katalysator gebildeten Zwischenprodukte zerlegen.

In der Frage der Gasadsorption steht die hier entwickelte Theorie auf der Basis der allgemeinen Gasadsorptionstheorie von Langmuir[3]). Die aktiven Oberflächenatome können nur eine sehr geringe Zahl der Gasmoleküle adsorbieren, so dass die Adsorptionsschicht im allgemeinen monomolokular ist. Die Kräfte, die die Adsorption verursachen, sind die ungesättigten chemischen Valenzen der Oberflächenatome, die sonst am Aufbau der Moleküle oder des Kristallgitters teilnehmen würden. Die Kräfte, die zwischen der ersten und der zweiten Gasmolekülschicht wirken würden, sind im allgemeinen bedeutend schwächer, und zwar von der Grössenordnung der Verflüssigungswärme des betreffenden Gases.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

2) Tuley und Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 3061 (1925).

3) Loc. cit.

Foresti[1]) und dann Beebe und Taylor[2]) hatten die Adsorptionswärme des Wasserstoffs am Nickel und Kupfer gemessen und Werte gefunden, die in der Grössenordnung von 10000 cal. lagen im Gegensatz zu 450 cal. der Verflüssigungswärme des Wasserstoffs. Die Arbeiten von Gauger und Taylor[3]) über die Adsorption von Wasserstoff am Nickel und von Pease[4]) über die Adsorption von Kohlenmonoxyd am Kupfer hatten nachgewiesen, dass die katalytischen Oberflächen nur eine bestimmte Menge des Gases aufnehmen, die durch weitere Erhöhung des Druckes nicht merklich vergrössert wird.

Als einen direkten Nachweis der Existenz stark ungesättigter Oberflächenatome kann man die Versuche von Garner und Blench[5]) ansehen. Sie massen die Adsorptionswärme des Sauerstoffs an aktivierter Kohle und fanden Werte, die bis 224000 cal. bei niedrigen Drucken und 450° stiegen. Die Verbrennungswärme des festen Kohlenstoffs ist 94000 cal., die des dampfförmigen[6]) etwa 250000 bis 350000 cal.; man sieht, dass die Kohlenstoffatome, die zwei oder drei Valenzen ungesättigt haben, einen Wert ergeben würden, der dem gefundenen naheliegt.

Ionisationspotentiale der adsorbierten Gase.

Einen Versuch, die Existenz der adsorbierten, aktivierten Gasmoleküle nachzuweisen, hat Gauger[7]) unternommen. Mittels der Methode der Elektronenstösse studierte er die Resonanzpotentiale des am Nickel adsorbierten Wasserstoffs und fand Werte, die er dem atomaren Wasserstoff zuschrieb. Die Resultate waren nicht sehr überzeugend, und Wolfenden[8]) wiederholte seine Versuche mit dem Unterschiede, dass er die Ionisationspotentiale mass. Er fand drei, die bei 11·3, 13·4 und 16·0 Volt lagen. Bei höheren Drucken, wo die Effekte des nicht adsorbierten Wasserstoffs überwogen, verschwanden die zwei ersten Ionisationen. Aus diesen Versuchen schloss Wolfenden, dass die Ionisation bei 13·4 Volt dem adsorbierten (atomaren) Wasserstoff zugehört. Für die Ionisation bei 11·3 Volt wurde keine Erklärung gegeben. Es wurde stillschweigend angenommen, dass das Ionisations-

[1]) Gazzetta Chimica Italiana **53**, 487 (1923).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 43 (1924).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 920 (1923).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2296 (1923).
[5]) Journ. Chem. Soc. London **125**, 1288 (1924).
[6]) Fajans, Ber. **55**, 2826 (1922).
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 674 (1924).
[8]) Proc. Roy. Soc. A, **110**, 464 (1926).

potential des adsorbierten Atoms gleich dem des gasförmigen ist. Diese letzte Bedingung ist im allgemeinen nicht erfüllt. Eine einfache Überlegung, ganz unabhängig von dem gedachten Mechanismus der Ionisation durch Elektronenstoss, führt zum Schluss, dass die Energie, die ein Elektron haben muss, um ein adsorbiertes Atom oder Molekül zu ionisieren, gleich ist der Ionisationsenergie des gasförmigen Systems plus seiner Adsorptionsenergie und minus der Absorptionsenergie des Elektrons im betreffenden Metall. Die beiden letzten Glieder sind nicht unbedingt gleich. Das zweite ist unbekannt, das dritte kann wahrscheinlich einen Wert von nicht über 5 Volt erreichen[1]).

Vor einiger Zeit hat der eine von uns unternommen, diese Versuche noch einmal zu wiederholen, besonders aber das Verhalten von Stickstoff zu studieren, da die Versuche von Buch Anderson[2]), Bonhoeffer[3]) und Marshall und Taylor[4]) darauf hindeuteten, dass für die Ammoniaksynthese nicht nur die Aktivierung von Wasserstoff, sondern auch die von Stickstoff notwendig ist.

Fig. 2.

Für die experimentellen Einzelheiten dieser Arbeit müssen wir auf eine andere Stelle[5]) verweisen. Die Technik der älteren Messungen wurde in zwei Richtungen verbessert: 1. Die Messung der Apparatkorrektion und demzufolge aller Ionisationspotentiale konnte mit bedeutender Genauigkeit ausgeführt werden. 2. Eine besondere Anordnung der Potentiale erlaubte, zwischen den positiven Ionen und dem Photoeffekt an der Kollektorplatte streng zu unterscheiden. Die Messungen zeigten, dass die durch Elektronenstösse angeregte Strahlung mit abnehmendem Druck sich schnell verminderte und bei etwa 10^{-5} mm unmerklich wurde, dass dagegen der positive Ionenstrom auch bei Drucken von 10^{-6} mm nach einigen Stunden Erhitzen im Vakuum auf 400° vor-

[1]) Vgl. O. W. Richardson, The Emission of Electricity from Hot Bodies.
[2]) Zeitschr. f. Physik **10**, 54 (1922).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 521 (1925).
[4]) Journ. Phys. Chem. **28**, 1140 (1925).
[5]) George B. Kistiakowsky, Journ. Phys. Chem. **30**. 1356 (1926).

handen war. Die Resultate der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Metall	Erste Ionisation in Volt	Zweite Ionisation in Volt
Aktives Eisen	11·1	12·9
Gew. Eisen	10·8	13·0
„ Nickel	10·8	13·1
„ Kupfer	10·8	13·3
„ Platin	11·0	13·3

Ausserdem wurden Ionisationen bei 16·0 und 17·0 Volt beobachtet, aus ihrem Verhalten aber konnte man mit Sicherheit schliessen, dass sie beziehungsweise dem gasförmigen Wasserstoff und Stickstoff gehören.

Fig. 3.

Um den Ursprung der zwei ersten Ionisationen festzustellen, wurden Versuche ausgeführt, die in Fig. 2 und 3 dargestellt sind. Bei diesen Messungen waren die Drucke sehr niedrig — unter 10^{-5} mm — mit Ausnahme der Kurve 2, Fig. 2 ($2 \cdot 10^{-4}$). Die negativen Ablenkungen des Elektrometers bedeuten den Photoeffekt der Strahlung, die positiven den Strom der positiven Ionen. Kurve 1, Fig. 2: Ein Versuch nach der Oxydation von Eisen mit Spuren von Sauerstoff, Kurve 2: Nach Reduktion im Wasserstoff. Fig. 3, Kurve 1: Nach Erhitzen im Vakuum auf 400°, Kurve 2: Nachdem die Oberfläche von Eisen durch Bombardieren mit schnellen Elektronen zum Schmelzpunkt erhitzt wurde. Gleich danach wurde etwas Stickstoff eingelassen und abgepumpt. Die Kurve 3 stellt die darauffolgende Messung dar.

Die Versuche zeigen unzweideutig, dass die Ionisation bei 11 Volt dem adsorbierten Stickstoff, die bei 13 Volt dem adsorbierten Wasserstoff angehört.

Die Energie der Adsorption der beiden Gase ist positiv und gross, da sonst die grosse Kraft nicht erklärt werden kann, mit der die beiden Gase vom Eisen festgehalten werden. Falls die adsorbierten Gase als unveränderte Moleküle vorhanden sind, so hat man für Stickstoff das Ionisationspotential $> 17 - 5 + x_1$ Volt, also bedeutend mehr als gefunden wurde, für Wasserstoff $> 16 - 5 + x_2$ Volt. Wenn also für den Wasserstoff keine sichere Aussage über den Zustand des adsorbierten Moleküls möglich ist, so sieht man doch, dass die Stickstoffmoleküle entweder gelockert oder sogar in Atome dissoziiert sein müssen. Der Vergleich der relativen Intensitäten des Stickstoffionenstromes zeigte, dass er in der Richtung: Eisen—Nickel—Kupfer—Platin, also in der Richtung der abnehmenden Aktivität in der Ammoniaksynthese abnimmt.

Adsorptionswärme.

Unter gewissen Voraussetzungen ist es möglich, die Existenz aktivierter, adsorbierter Gasmoleküle auch auf einem anderen Wege nachzuweisen, nämlich durch die Messung der Adsorptionswärme.

Wir wollen zunächst versuchen, eine Theorie solcher Messungen zu geben, um dann auf die experimentellen Arbeiten einzugehen. Langmuir[1]) hat gezeigt, dass für eine Oberfläche, die aus n-Arten je gleicher Atome besteht, von denen jedes je ein Gasmolekül zu adsorbieren vermag, die Gleichung besteht:

$$\sum_1^n \frac{m_n}{N_n} = \sum_1^n \frac{\mu \alpha_n}{v_n + \mu \alpha_n} \quad (1)$$

wo m_n die Zahl der an der n-ten Art adsorbierten Moleküle, N_n die Zahl der adsorptionsfähigen Atome n-ter Art, $\mu = b \cdot p$ die Zahl der die gesamte Oberfläche stossenden Gasmoleküle, α der Bruchteil, der dabei adsorbiert wird, b eine Konstante, p der Druck des Gases, v_n die Geschwindigkeit der Verdampfung des Gases von der gesättigten Oberfläche ist.

Wenn man in diese Gleichung $\sigma_n = \frac{\alpha_n}{v_n}$ und $b \cdot p = \mu$ einführt und differenziert, so erhält man:

$$\sum_1^n \frac{dm_n}{N_n} = \sum_1^n \frac{\sigma_n b \cdot dp}{(1 + \sigma_n \cdot b \cdot p)^2}. \quad (2)$$

Bei einer Erhöhung des Druckes um dp wird also die Menge dm adsorbiert. Die Verteilung zwischen den n-Arten der adsorbierenden Atome folgt aus der Gleichung:

[1]) Loc. cit.

$$\frac{\dfrac{dm_n}{N_n}}{\sum\limits_1^n \dfrac{dm_n}{N_n}} = \frac{\dfrac{\sigma_n}{(1+\sigma_n \cdot b \cdot p)^2}}{\sum\limits_1^n \dfrac{\sigma_n}{(1+\sigma_n \cdot b \cdot p)^2}}. \tag{3}$$

Soweit lässt sich die experimentell geprüfte Gleichung von Langmuir ohne weiteres entwickeln. Um weiter vorzugehen, muss man die Grösse σ_n näher definieren. Langmuir hat gezeigt, dass für verschiedene Oberflächen und Gase α nahe eins ist. v_n ist die Geschwindigkeit der Verdampfung; sie kann mit Hilfe der Boltzmannschen Gleichung dargestellt werden:

$$v_n = k_n e^{-\frac{W_n}{RT}} \tag{4}$$

wo W_n die Änderung der potentiellen Energie bei der Adsorption ist; daraus

$$\sigma_n = k_n e^{\frac{W_n}{RT}}. \tag{5}$$

Statt des Druckes p kann man die totale adsorbierte Menge m mit Hilfe einer, den Versuchen angepassten, empirischen Gleichung einführen. In den weiter zu beschreibenden Versuchen war diese von der Form $p = k \cdot m^{\beta}$. Wenn man dies in die Gleichung (3) einsetzt und die Konstanten zusammenzieht, erhält man:

$$\frac{\dfrac{dm_n}{N_n}}{\sum\limits_1^n \dfrac{dm_n}{N_n}} = \frac{\dfrac{e^{\frac{W_n}{RT}}}{\left(1+k_n \cdot m^{\beta} \cdot e^{\frac{W_n}{RT}}\right)^2}}{\sum\limits_1^n \dfrac{e^{\frac{W_n}{RT}}}{\left(1+k_n \cdot m^{\beta} \cdot e^{\frac{W_n}{RT}}\right)^2}}. \tag{6}$$

dm_n mit dieser Gleichung zu berechnen, ist ohne Kenntnis vieler Faktoren unmöglich. Es ist aber leicht, sich zu überzeugen, dass, im Falle die W_n merklich voneinander verschieden sind ($W_1 > W_2 > W_3 \ldots$), die allgemeine Verteilung der dm_n von der Form sein wird, wie sie in der Fig. 4 dargestellt ist.

Fig. 4.

Wenn wir durch Q_n die Adsorptionswärme an der n-ten Art der Oberflächenatome bezeichnen, so wird die Wärme Q, die entwickelt wird, wenn eine kleine Menge des Gases dm an einer Oberfläche

adsorbiert wird, an der schon die Menge m adsorbiert ist, durch eine Gleichung dargestellt:

$$Q\,dm = \sum_{1}^{n} Q_n\,dm_n. \qquad (7)$$

Das Studium der Abhängigkeit der Adsorptionswärme von dem Grade der Sättigung der Oberfläche ist also ein Mittel die Adsorptionswärme an einzelnen Arten der Oberflächenatome abzuschätzen.

Sofern bei der Gasadsorption keine sekundären Prozesse (keine Aktivierung) auftreten, wird die entwickelte Wärme gleich der Änderung der potentiellen Energie sein[1]) und die Kurve der Adsorptionswärme, die in diesem Falle von einem maximalen Anfangswert abfallen wird [man kann sich davon durch Vergleich der Gleichung (7) mit der Fig. 4 überzeugen], gibt nun ein direktes Mass der Ungesättigtheit der Oberflächenatome verschiedener Arten.

Als erster, der diese Messungen systematisch durchführte, kann Fryling[2]) genannt werden. Er benutzte ein einfaches Vakuumkalorimeter mit einem Beckmann-Thermometer und studierte den Einfluss der Beimischungen von Thoriumoxyd zu Nickel auf die Adsorptionswärme von Wasserstoff. Für reines Nickel sank die Adsorptionswärme von einem maximalen Anfangswert. Für Mischungen mit 10% Thoriumoxyd fand Fryling, dass zunächst die Werte stiegen. Ein Maximum wurde bei etwa 4 cm³ adsorbierter Menge erreicht, weiter verlief die Kurve wie bei reinem Nickel. Die Erklärung, die Fryling seinen Versuchen gab, nahm an, dass das Maximum auch bei reinem Nickel vorhanden ist, nur ist es bei einer so kleinen adsorbierten Menge erreicht, dass es nicht entdeckt werden konnte. Der Anstieg der Kurve wurde von Fryling so gedeutet, dass im Anfang adsorbierter Wasserstoff teilweise in Atome dissoziiert wird. Die katalytische Aktivität wird durch die dissoziierte Menge bestimmt, so dass die Mischungen mit Thoriumoxyd bedeutend aktiver als reines Nickel sein müssen, eine Behauptung, die durch anderweitige Versuche gut bestätigt war.

Nichtsdestoweniger schienen uns diese Versuche nicht ganz einwandsfrei zu sein, und so hat der eine von uns sich noch einmal mit dieser Frage beschäftigt.

Es wurde ein besonderes Glasvakuumkalorimeter konstruiert, das sich als sehr empfindlich zeigte. Es ist in der Fig. 5 dargestellt. Das eigentliche Kalorimetergefäss befand sich in einer grossen Flasche, die

---

[1]) Bis auf ein konstantes Glied.

[2]) Journ. Phys. Chem. **30**, 818 (1926).

evakuiert werden konnte. Der ringförmige Raum des Kalorimeters (in der Figur gestrichelt) war mit dem Katalysator gefüllt; in der mittleren Abteilung war ein Platinwiderstandsthermometer, bestehend aus einem 0·1 mm dicken und etwa 5 m langen Draht, der auf ein Kreuz aus dünnem Glimmer gewickelt war. Vor den Messungen wurde das Thermometer eingesetzt, der Schliff mit Picein gedichtet und der Thermometerraum durch das Seitenrohr mit Wasserstoff von etwa 20 mm Druck gefüllt. Die vier Drähte von dem Thermometer waren oben durch enge, mit Picein gedichtete Kapillaren herausgeführt. Von aussen war das Kalorimeter mit einem Platindraht umwickelt, der zur elektrischen Eichung diente und der nach aussen durch eine Glimmerschicht geschützt war. Die Vakuumflasche war bis zur punktierten Linie der Fig. 5 oben mit Eis umgeben. Das mit dem Katalysator gefüllte Gefäss war durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfalle mit einem McLeod-Manometer verbunden. Zwei Hähne führten zu einer schnellwirkenden Quecksilberpumpe und zu dem Bürettensystem. Dieses bestand aus einer Mikro- und einer gewöhnlichen Gasbürette. Die beiden konnten evakuiert und mit verschiedenen Gasen gefüllt werden. Ein unabhängiges Pumpenaggregat evakuierte die Aussenflasche.

Fig. 5.

Der Thermometerdraht war mit einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Konstantandrahtwiderstand hintereinander geschaltet, und die Temperatur des ersteren wurde durch Messung des Potentialgefälles der beiden Widerstände bestimmt. Dazu diente ein White-Potentiometer und ein Galvanometer, dass 7·5 mm Ausschlag per Mikrovolt gab. Einige Vorversuche mit gewöhnlichen Zwei-Voltbatterien waren nicht befriedigend, so dass im weiteren speziell konstruierte Stromquellen benutzt wurden. Diese waren von dem Typ der ungesättigten Cadmiumnormalelemente[1]) mit sehr grossen Elektrodenflächen

[1]) Hulett, Phys. Rev. 27, 33 (1908).

(300 cm^2). Solche Elemente gaben einen dauernden Strom von etwa 2 Milliamp. von ungewöhnlicher Konstanz. Vier dieser Elemente (je zwei hintereinander) waren für den Stromkreis des Potentiometers, zwei (parallel) für den des Thermometers verwendet. Nachdem alle Batterien und Schalter in einem wärmeisolierenden Kasten untergebracht waren und der ganze Apparat auf einer geerdeten Metallplatte aufgebaut wurde, waren die plötzlichen Schwankungen und die parasitären Ströme auf weniger als 1 mm Galvanometerausschlag reduziert. Die langsamen Änderungen der Klemmspannung der Batterien betrugen nicht mehr als 0·01 % in 24 Stunden und waren sehr regelmässig. Da das Potentialgefälle am Thermometerdraht etwa 0·091 Volt war und nur ganze Millimeter an der Galvanometerskala abgelesen wurden, so war die Empfindlichkeit des Systems etwa 0·0005°, eine für unsere Zwecke ganz ausreichende Grösse.

Als Katalysator wurde Kupfer gewählt, welches vor Nickel zwei Vorzüge besitzt, nämlich 1. das Adsorptionsgleichgewicht wird am Kupfer schneller erreicht, und 2. Kupfer ist viel leichter oxydfrei herzustellen. Kupferoxyd „Pfefferkorngrösse zur Analyse" von Kahlbaum wurde durch Wasserstoff bei 180° während drei Wochen reduziert. Am Ende war die gebildete Wassermenge weniger als 0·3 mg per Stunde. Dann wurde das Kupfer (100 g) im Stickstoffstrom gekühlt und möglichst schnell in das Kalorimetergefäss gefüllt. Das letztere wurde an das System angeschmolzen. Dann wurden durch wiederholtes Einlassen und Abpumpen von Wasserstoff bei 180° (etwa noch 48 Stunden) die kleinen Mengen Oxyd reduziert, die sich gebildet hatten, solange Kupfer mit Luft in Kontakt war. Zuletzt wurde das Kalorimeter bei 180° während etwa 60 Stunden evakuiert.

Zunächst wurden Versuche mit Wasserstoff ausgeführt. Die ersten 2 bis 3 cm^3 wurden in Dosen von etwa 0·24 cm^3 (0°, 760 mm) eingelassen, die nächsten 3 cm^3 in 0·5, dann noch einige Male etwa 2·5 cm^3 und schliesslich etwa 12 cm^3. Nach jeder Gaseinlassung wurde die Druckänderung durch wiederholte Messungen am Mc Leod verfolgt. Gleichzeitige elektrische Messungen ergaben die entwickelte Wärme. Von Zeit zu Zeit hatte man, statt Gas einzulassen, durch den Heizdraht eine gemessene Menge elektrischer Energie geschickt. Dadurch wurde zunächst die Wärmekapazität bestimmt (29 cal.), andererseits dienten diese Versuche dazu, die Wärmeleitung zu prüfen. Wenn nämlich im Kalorimeter Hochvakuum war, dauerte der Wärmeausgleich über 15 Minuten, aber schon 0·01 mm Wasserstoff — ungefähr der Druck, der nach dem Einlassen der ersten 0·24 cm^3 herrschte — brachte

diese Zeit auf 3 bis 4 Minuten herunter. Durch weitere Druckerhöhung wurde die Geschwindigkeit des Wärmeausgleiches nicht merklich verändert. Auch das Adsorptionsgleichgewicht wurde in weniger als 3 Minuten nach dem Gaseinlassen erreicht. Die nachfolgenden Druckänderungen entsprachen weniger als 1 % der in den ersten 3 Minuten adsorbierten Menge. Dieses schnelle Erreichen des thermischen und des Druckgleichgewichtes war natürlich für die kalorimetrischen Messungen besonders günstig, so dass hier die Fehler 10 % nicht übersteigen dürften. Selbstverständlich wurde bei allen Messungen die Temperatur eine gewisse Zeit vor und nach dem Gaseinlassen beobachtet, so dass die Abkühlungskurven berücksichtigt werden konnten.

Eine andere Fehlerquelle war die Bestimmung der adsorbierten Gasmenge. Nach Beendigung der kalorimetrischen Messungen wurde Wasserstoff abgepumpt, und Stickstoff, der vom Kupfer kaum adsorbiert wird, in bekannten Mengen eingelassen. Da bei allen Versuchen der Druck unter 100 mm blieb, so konnte man die Gültigkeit der Gasgesetze auch für die gekühlte Quecksilberfalle annehmen und aus der Druckzunahme beim Stickstoffeinlassen das relative, auf 0° berechnete Volum des Systems bestimmen. Aus der Druckzunahme bei jeder Wasserstoffeinlassung wurde dann die nicht adsorbierte und daraus die adsorbierte Menge berechnet.

Die ersten 1 bis 2 cm^3 des Wasserstoffes wurden zu mehr als 90 % adsorbiert, so dass die Fehler in der Volum- und Druckbestimmung eine unbedeutende Rolle spielten. Weiter, besonders am Ende jeder Serie, wo mehr als 80 % der eingelassenen Gasmenge nicht adsorbiert blieben, wurden diese Fehler ganz beträchtlich. Bei späteren Versuchen wurde das Mc Leod und (für höhere Drucke) das Quecksilbermanometer so weit vervollkommnet, dass auch am Ende diese Fehler 15 % nicht übersteigen dürften. Die ersten Serien waren allerdings nicht befriedigend, so dass einzelne Beobachtungen zu Mittelwerten zusammengezogen werden mussten, und so sind sie in der Fig. 6 dargestellt. Nur die ersten 2 cm^3, wo die oben diskutierten Fehler eine geringe Rolle spielen, sind vollständig angegeben.

In der Fig. 6 sind die Resultate von drei Beobachtungsreihen dargestellt: durch Punkte Messungen am Katalysator Nr. 1 (diese Serie musste abgebrochen werden); durch Kreise Messungen am Katalysator Nr. 2 und durch Kreuze Messungen am Katalysator Nr. 2, nachdem er bei 180° mit einer kleinen Menge (etwa 1 bis 2 cm^3) Sauerstoff behandelt wurde. In der Fig. 7 ist eine Reihe von Versuchen mit Katalysator Nr. 3 dargestellt, dieses Mal ohne Bildung der Mittelwerte.

Am Katalysator Nr. 3 wurde auch die Adsorptionswärme von Kohlenmonoxyd gemessen. Es zeigte sich, dass dieses Gas viel stärker

Fig. 6.

adsorbiert wird als Wasserstoff — der Druck nach Einlassen von 0·24 cm³ betrug weniger als 0·002 mm — und die Wärmeleitfähigkeit

Fig. 7.

im System sehr gering war. Um den letzten Übelstand zu vermeiden, wurde etwas Helium in das Kalorimeter eingelassen. In der Fig. 8 sind die Resultate von zwei Beobachtungsreihen am Katalysator Nr. 3 ohne

Bildung der Mittelwerte dargestellt. Die Punkte gehören zur ersten Serie, wo 0·1 mm Helium zugegen war, die Kreuze zur zweiten mit 0·5 mm Helium. Auch in Gegenwart des letzteren war die Wärmeleitfähigkeit geringer als in den Versuchen mit Wasserstoff, und der Wärmeausgleich dauerte etwa 8 Minuten (konstant durch beide Serien). Dadurch wurden die Fehler bei den Temperaturmessungen etwas höher, die Fehler in der Bestimmung der adsorbierten Menge waren dagegen geringer, da auch nach der Adsorption von 20 cm^3 mehr als 50 % des eingelassenen Kohlenmonoxydes weiter adsorbiert wurden.

Fig. 7.

Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass alle verwendeten Gase sehr sorgfältig gereinigt, und dass die Katalysatoren vor jeder Messungsreihe möglichst weitgehend bei 180° entgast wurden.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Mit Hilfe der auf S. 350 bis 353 entwickelten Theorie scheint es uns möglich, die Versuchsergebnisse zu deuten.

Im einfachsten Falle wird die ganze, durch Adsorption freigewordene, potentielle Energie in die Wärmeenergie umgewandelt[1]). Also $W_n = Q_n$. Falls die Q_n nicht alle gleich sind, wird man mit Hilfe des Diagrammes 4 und der Gleichung (7) eine Kurve für die beobachtete

[1]) Bis auf eine Grösse die von der Änderung der spezifischen Wärme abhängt.

Adsorptionswärme ableiten können, die der gestrichelten Kurve der Fig. 6 ähnlich sein muss.

Anders wird die Sache, wenn ein Teil der adsorbierten Moleküle aktiviert wird. Für diese ist Q nicht mehr gleich W, da ein Teil der Adsorptionsenergie zur Auflockerung der Moleküle verbraucht wird. Man kann $Q_n = W_n - w$ setzen, und wir wollen zunächst annehmen, dass nur die höchst ungesättigten Oberflächenatome (also die mit grösstem W) die adsorbierten Wasserstoffmoleküle aktivieren können. Die Aktivierungsenergie kann so gross sein, dass $W_1 - w < W_2$ wird, dann erhält man eine Kurve, die den am aktiven Katalysator (Fig. 6 und 7) gefundenen ähnlich ist.

Um die Kohlenmonoxydkurve zu erklären, muss man annehmen, dass Atome zweier Arten Kohlenmonoxyd aktivieren können. Wir setzen $W_1 > W_2 > W_3 >$ usw. und nehmen an:

$$W_1 - w_1 > W_2 - w_2 < W_3,$$

was zu einer Kurve führt, die der experimentell gefundenen ähnlich verläuft.

Ein anderes Bild der katalytischen Oberflächen — die Annahme, dass die Eigenschaften von Atom zu Atom kontinuierlich variieren und dass deshalb keine abgegrenzte Arten der Oberflächenatome zu definieren sind, macht die Rechnung weniger übersichtlich. Man gelangt zu einer Kurve von der Form der Fig. 8. Um aus dieser Vorstellung die Kurven der Fig. 6 zu gewinnen, ist die Annahme zu machen, dass ihre bzw. ansteigenden und absteigenden Äste bei so kleinen adsorbierten Mengen liegen, dass sie nicht entdeckt werden konnten.

Zugunsten der oben entwickelten Theorie spricht nicht nur die allgemeine Ähnlichkeit der theoretisch berechneten und der experimentell gefundenen Kurven. Der Vergleich der beiden Kurven der Fig. 6 zeigt, dass die ganze Kurve des vergifteten Katalysators um etwa 1·5 cm³ gegen die andere zur Ordinatenachse verschoben ist. Also hat Sauerstoff vorzugsweise die höchst ungesättigten Oberflächenatome oxydiert. Die katalytische Aktivität eines solchen Präparates (durch die Menge des aktivierten Gases gemessen) ist sehr gering geworden, das totale Adsorptionsvermögen ist kaum verändert; Tatsachen, die auf ganz anderem Wege gefunden und schon früher bekannt waren.

Die Kurven der Fig. 7 und 8 sind bis 6 cm³ auffallend symmetrisch gegeneinander. Das Maximum der einen und das Minimum der anderen sind beide bei etwa 1·5 cm³, was aus der oben entwickelten Theorie zwanglos folgt, falls ein Oberflächenatom die gleiche Zahl von Wasserstoff- oder Kohlenmonoxydmolekülen adsorbieren kann.

Aus den gemessenen Kurven und mit Hilfe der dargestellten Theorie die Aktivierungswärmen zu berechnen, ist zwar möglich, verlangt aber die Einführung von neuen Annahmen. Es scheint uns verfrüht, diese Rechnungen anzustellen, so lange nicht mehr experimentelles Material vorliegt.

Wir wollen jetzt auf die Diskussion der Arbeit von Schmidt zurückkommen. Ein grosser Teil des experimentellen Materials scheint uns vollkommen richtig von Schmidt interpretiert zu sein. Seine Überlegungen über die Parallelität der Ausdehnung der Oberfläche, der Adsorption von Wasserstoff und der Aktivität, sowie über die Wirkung bestimmter Zusätze auf die Entwicklung der Oberfläche und die Vergrösserung der Aktivität, stimmen mit denen überein, die mehrmals in früheren Abhandlungen aus dem hiesigen Laboratorium geäussert wurden. Man muss aber betonen, dass, obgleich eine Parallelität zwischen der Wasserstoffadsorption und der katalytischen Aktivität besteht, die späteren Arbeiten aus dem hiesigen Laboratorium über die Wirkung der katalytischen Gifte und der Aktivatoren deutlich gezeigt haben, dass ein grosser Teil des adsorbierten Wasserstoffes unwichtig für die Bestimmung der Güte der Katalysatoren ist. Diese Tatsache führte zu der schon vor längerer Zeit ausgesprochenen Ansicht, dass eine annähernde Proportionalität zwischen der gesamten Oberfläche (bzw. der totalen Wasserstoffadsorption) und dem Teil der Oberfläche, der nicht nur adsorbieren, sondern Wasserstoff auch aktivieren kann, existieren muss. Nur von diesem Gesichtspunkte betrachtet, haben die Schmidtschen Messungen der totalen Oberflächen einen Wert bei der Bestimmung der katalytischen Aktivität.

Schmidt hat versucht, einen Vergleich der katalytischen Aktivität verschiedener Metalle dadurch auszuführen, dass er die Geschwindigkeit einer katalytisch beeinflussbaren Reaktion in Gegenwart verschiedener Metalle mass. Uns scheint ein solcher Versuch ganz wertlos zu sein, da die Reaktionsgeschwindigkeit von sehr vielen Faktoren abhängig ist, nämlich: Reinheit der Materialien; Zusammensetzung und Menge der Zusätze; Temperatur und Geschwindigkeit der Reduktion der Katalysatoren; relative Adsorptionen der reagierenden Gase (wodurch der Vergleich von der zum Vergleich benutzten Reaktion beeinflusst wird); Temperatur des Vergleiches für die gegebene Reaktion. Alle diese Faktoren zu beherrschen, ist unmöglich; sie beeinflussen aber den Vergleich in einem solchen Masse, dass er ganz entwertet wird. So z. B. fand Schmidt, dass fein verteiltes Kupfer in der Reaktion: $H_2 + C_2H_4 = C_2H_6$ nur geringe Aktivität bei 20° besass; Pease

zeigte dagegen in seinen Arbeiten, die aus dem hiesigen und dem Laboratorium der Universität von Virginia veröffentlicht wurden, dass Kupfer so aktiv gemacht werden kann, dass die obengenannte Reaktion schon bei 0° unmessbar schnell verläuft. Silber findet Schmidt auch bei höheren Temperaturen kaum aktiv, Pease dagegen stellte Präparate dar, die schon bei 100° merkliche Aktivität zeigten.

Soweit also die von Schmidt gefundene Beziehung zwischen den Ionenradien und der katalytischen Aktivität von dem oben diskutierten Vergleich abhängt, ist sie kaum durch das Experiment unterstützt. Es scheint uns, dass zur Aufstellung einer ähnlichen Beziehung eine viel tiefere Kenntnis der katalytischen Oberflächen und des Zustandes der adsorbierten Gase notwendig ist.

Die Theorie von Schmidt[1]), dass die Aktivierung des Wasserstoffs an den katalytischen Oberflächen in der Ionisierung besteht, so dass der adsorbierte Wasserstoff in der Form der positiven Kerne vorhanden ist, ist auch experimentell schwach begründet. Die theoretischen Betrachtungen stützen sich auf das Bild der Metalle als Medien mit sehr grossen Dielektrizitätskonstanten, welche die Ionisierung der gelösten Gase möglich machen. Alle experimentellen Tatsachen sprechen dafür, dass für die katalytisch beeinflussten Reaktionen nicht die gelösten, sondern die adsorbierten Gase massgebend sind. Die Anwendung des Begriffs der Dielektrizitätskonstante eines Metalles auf das an der Oberfläche adsorbierte Gas verlangt jedenfalls eine sorgfältige Überlegung, wenn die Folgerungen aus dieser Anwendung begründet erscheinen sollen.

Es werden andererseits immer mehr experimentelle Tatsachen gefunden, welche die Idee unterstützen, dass die aktivierten Gase in der Form von Atomen an den katalytischen Oberflächen vorhanden sind. Das Studium des am Wolfram adsorbierten Caesiums zeigte, dass ein merklicher Teil in der Form der nicht ionisierten Atome vorhanden ist. Es scheint also einigermassen sicher zu sein, dass der atomare Wasserstoff, dessen Ionisierungspotential 13·4 Volt ist — verglichen mit 3·5 Volt von Caesium —, ganz überwiegend in der Form von nicht ionisierten Atomen vorhanden sein wird.

Schwab und Pietsch hatten aus ihren Messungen der Geschwindigkeit der Zersetzung von Methan an der mit Oxyden überzogenen Platinoberfläche und aus dem Temperaturkoeffizient dieser Reaktion geschlossen, dass gleichzeitige Abtrennung aller Wasserstoffatome als

[1]) Ähnliche Betrachtungen findet man auch bei Bennewitz und Günther, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 258 (1924).

Wasserstoffmoleküle von dem Kohlenstoffatom stattfindet. Der Schluss beruht auf einer nicht richtigen Interpretation der beobachteten Aktivierungsenergie der Reaktion.

Hinshelwood hat darauf hingewiesen, dass im allgemeinen die beobachtete Aktivierungsenergie A_b nicht die wahre Aktivierungsenergie A_w ist, sondern vielmehr mit dieser durch die Gleichung verbunden: $A_b = A_w + \lambda' - \lambda$, wo λ die Adsorptionswärme der reagierenden Substanzen ist und λ' die Wärme der Adsorption der Reaktionsprodukte. Nur wenn $\lambda = \lambda'$, ist $A_b = A_w$. Diese wie auch frühere Veröffentlichungen aus dem hiesigen Laboratorium zeigen, dass λ und λ' variabel sind und Werte erreichen können, die mit den gewöhnlichen Werten der Aktivierungsenergie ganz vergleichbar sind. Solange also die Wärme der Adsorption des Methans und des Wasserstoffes an dem mit Oxyd überzogenen Platin unbekannt ist, ist es unmöglich, aus dem beobachteten Temperaturkoeffizienten der Reaktion Schlüsse über den Reaktionsmechanismus zu ziehen[1]).

Wir wollen auch an dieser Stelle dem International Education Board für das Stipendium danken, das einem von uns (G. K.) ermöglichte, die hier beschriebenen Untersuchungen auszuführen.

Wir wollen unseren Dank auch Frau Hildegard Kistiakowsky für ihre Hilfe bei der Ausführung der kalorimetrischen Messungen aussprechen.

Zusammenfassung.

1. Die früheren Arbeiten über die Wirkung der Katalysatoren in den Hydrierungsreaktionen werden kurz besprochen.

2. Es wird eine Theorie der katalytischen Oberflächen entwickelt, welche die Aktivierung eines Teiles der adsorbierten Gase durch die Wirkung der besonders stark ungesättigten Oberflächenatome annimmt.

3. Die Versuche über die Ionisationspotentiale des an Metallen adsorbierten Stickstoffs und Wasserstoffs werden besprochen.

4. Es wird ein Kalorimeter zur Messung der Adsorptionswärme von kleinen Mengen Gas an katalytischen Oberflächen beschrieben.

5. Die Messungen der Abhängigkeit der Adsorptionswärme von dem Grade der Sättigung der Oberfläche ergaben für: 1. Wasserstoff

[1]) Inzwischen ist eine Arbeit von Schwab [Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 430 (1926)] erschienen, in der er die beobachtete Aktivierungsenergie unter Berücksichtigung der Adsorptionswärme zur Aufstellung eines Reaktionsmechanismus benutzt. Die Werte aber, die er für die Adsorptionswärme einsetzt, scheinen uns ganz willkürlich zu sein.

am aktiven Kupfer, 2. Wasserstoff am durch Sauerstoff vergifteten Kupfer, 3. Kohlenmonoxyd am aktiven Kupfer drei verschiedene Kurven.

6. Es wird gezeigt, dass die früher entwickelte Theorie der katalytischen Oberflächen in Verbindung mit der Langmuirschen Gasadsorptionstheorie die drei Typen der experimentell gefundenen Kurven qualitativ zu erklären vermag, wenn man annimmt, dass nur ein Teil der Oberflächenatome die adsorbierten Gasmoleküle aktivieren kann, und dass dieser Vorgang endotherm ist.

7. Die Arbeiten von Schmidt und von Schwab und Pietsch werden kritisiert. Im Anschluss an die Kritik der Schmidtschen Arbeit wird die Meinung ausgesprochen, dass die Aktivierung des Wasserstoffes in der Dissoziation in die Atome besteht.

Die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds in wässeriger Lösung.

Von

A. Eucken und H. G. Grützner.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 12. 26.)

Einleitung.

Nachdem von McBain[1]) die Aufmerksamkeit auf die merkwürdige Tatsache gelenkt war, dass eine mit Phenolphthalein versetzte alkalische Lösung sich beim Hinzufügen eines Überschusses einer wässerigen Kohlendioxydlösung nicht momentan, sondern — je nach den gewählten Bedingungen — erst im Verlauf von 5 bis 20 Sekunden entfärbt, sind von verschiedenen Seiten Versuche zur Aufklärung dieser Erscheinung unternommen worden. Auf Grund unserer sonstigen Erfahrungen über die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen[2]) kam der Annahme, dass die elektrolytische Dissoziation

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \qquad \text{(I)}$$

in diesem Falle mit einer endlichen Geschwindigkeit vor sich gehe, von vornherein eine geringe Wahrscheinlichkeit zu, dagegen lag es, wie zuerst Thiel[3]) ausführte, nahe, zu vermuten, dass das Kohlendioxyd in wässeriger Lösung nur zum kleinen Teil in Gestalt der Säure H_2CO_3, sondern vorwiegend als CO_2 vorliegt, und dass für das beobachtete Zeitphänomen die Hydratation

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \qquad \text{(II)}$$

verantwortlich zu machen sei. Anstatt dessen könnte man im Sinne Hantzschs auch annehmen, dass das Kohlendioxyd in wässeriger Lösung zwar stets zu H_2CO_3 hydratisiert sei, aber eine sogenannte Pseudosäure darstelle, die nur nach einer langsam verlaufenden

[1]) Journ. Chem. Soc. **101**, 814 (1912).

[2]) Vgl. z. B. A. Eucken, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 562 (1908).

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 172, 241 (1913).

intramolekularen Umlagerung imstande sei, eine merkliche Menge H-Ionen abzuspalten. Eine Entscheidung, ob in Wirklichkeit eine Hydratation oder die Umlagerung einer Pseudosäure vorliegt, ist vielleicht mit optischen Hilfsmitteln, nicht aber mittels der in dieser Arbeit beschriebenen Methode möglich. Für die Auffassung, dass das Kohlendioxyd in wässeriger Lösung tatsächlich nur zu einem sehr kleinen Bruchteil zu H_2CO_3 hydratisiert ist, spricht, wie insbesondere Strohecker[1]) ausführlich dargelegt hat, der Umstand, dass letztere Säure als niedrigstes homologes Glied der einfachen aliphatischen Oxysäuren (Glycolsäure usw.) eine höhere Dissoziationskonstante besitzen müsste als letztere; dies ist aber nur dann der Fall, wenn man in den Ausdruck $\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ für die Dissoziationskonstante nicht den Gesamtwert des in Lösung vorhandenen CO_2 einsetzt, wie es gewöhnlich geschieht, sondern nur einen kleinen Bruchteil.

Eine eingehende, anscheinend mit grosser experimenteller Sorgfalt ausgeführte Untersuchung Thiels und Stroheckers[2]), die die erwähnte Zeitreaktion bei der Neutralisation alkalischer Lösungen durch wässeriges Kohlendioxyd kolorimetrisch unter Verwendung verschiedener Indikatoren untersuchten, führte indessen zu einem Ergebnis, das die Annahme eines langsamen Verlaufs der Reaktion (II) nicht unmittelbar zu stützen oder zum mindesten die gleichzeitige Wirksamkeit anderer sich überlagernder langsamer Reaktionen notwendig zu machen schien.

Nahezu gleichzeitig mit Thiel und Strohecker wurde von Lotte Pusch eine Untersuchung über die Zeitreaktion bei der Neutralisation wässeriger Kohlensäure veröffentlicht[3]), die auf Grund ihrer (vorwiegend nach der Leitfähigkeitsmethode) angestellten Versuche zu der Auffassung kam, dass die für die langsame Neutralisation massgebende Zeitreaktion in dem bimolekularen Umsatz

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \qquad \text{(III)}$$

zu suchen sei. Diese Annahme lässt sich indessen von vornherein leicht als unzutreffend widerlegen, denn wenn, wie es L. Pusch voraussetzt, die Reaktionen (II), (I), sowie die Neutralisation tatsächlich unendlich rasch verlaufen, so müsste die langsame Reaktion (III) stets

[1]) Beiträge zur Erkenntnis der wässerigen Lösung der Kohlensäure. Dissertation. Marburg 1916.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 945 (1914); vgl. auch insbesondere die Dissertation Strohecker.

[3]) Dissertation. Berlin 1916. Vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 206 (1916).

umgangen werden, d. h. der gesamte Vorgang müsste unendlich rasch erfolgen.

Trotz des vorwiegend negativen Endergebnisses der Untersuchungen Stroheckers und L. Puschs hielten wir an der Auffassung, dass die langsame Hydratation des Kohlendioxyds in erster Linie für die bei der Neutralisation beobachteten Zeitphänomene verantwortlich sei, fest, doch musste sehr mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass hierbei noch weitere langsam verlaufende Zeitreaktionen [z. B. Gleichung (VI) (S. 386)] einen merklichen Einfluss ausübten.

Aus diesen Gründen erschien es zweckmässig, sich eines Verfahrens zu bedienen, bei dem die Hydratation möglichst allein zur Messung gelangt. Es sei allerdings betont, dass eine völlige Isolierung der Reaktion (II) prinzipiell kaum möglich ist, und dass daher auch bei den von uns ins Auge gefassten Versuchen nur eine Messung der Bruttoreaktion

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3' \tag{IV}$$

in Frage kam; falls man aber den Standpunkt vertritt, dass die Dissoziationsgeschwindigkeit der Reaktion (I) unendlich gross sein, bleibt für die Zeitreaktion offenbar nur Gleichung (II) übrig.

Ein bereits von L. Pusch diskutiertes Verfahren, zu der Geschwindigkeit des Vorgangs (IV) zu gelangen, besteht in der Bestimmung der zeitlichen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Verdünnung einer relativ konzentrierten Kohlendioxydlösung. Denn da bei zunehmender Verdünnung der prozentuale Gehalt der Lösung an H^+- und HCO_3-Ionen zunimmt, muss sich ein Teil des in der konzentrierten Lösung noch vorhandenen CO_2 langsam im Sinne der Gleichung (IV) umsetzen. In Wirklichkeit ist indessen der Prozentsatz des sich umsetzenden CO_2, solange man in Konzentrationsbereichen bleibt, die experimentell noch einigermassen sicher zu untersuchen sind, nur recht klein; verdünnt man beispielsweise eine bei Zimmertemperatur gesättigte CO_2-Lösung auf den hundertsten Teil, so ändert sich der (scheinbare) Dissoziationsgrad von 0·25% auf 2·5%, d. h. nur etwas mehr als 2% des vorhandenen CO_2 brauchen umgesetzt zu werden. Setzt man (in Übereinstimmung mit dem späteren Befund) die Geschwindigkeitskonstante k_1 der infolge des Überschusses des H_2O monomolekular verlaufenden Reaktion (II) bzw. (IV)

$$\frac{dc}{c} = k_1 dt \tag{1}$$

als von der Grössenordnung $^1/_{10}$ (reziproke Sekunden) voraus, so würden somit die erwähnten 2% bereits in $^1/_5$ Sekunden umgesetzt sein, eine

Zeit, die für eine einigermassen exakte Messung eines Verdünnungsvorgangs viel zu kurz erscheint, da ja die vollständige Vermischung der beiden Flüssigkeiten wohl kaum in einem kürzeren Zeitraum als $^1/_2$ bis 1 Sekunde durchführbar ist. In Wirklichkeit liegen allerdings die Verhältnisse insofern etwas günstiger, als der Vorgang gegen Ende nicht mehr nach Gleichung (1) verläuft, sondern die Gegenreaktion mit zu berücksichtigen ist, wodurch die Gesamtdauer des Vorgangs vergrössert wird. Immerhin ist es bei dieser Sachlage nicht verwunderlich, wenn bisher noch kein Zeiteffekt der elektrischen Leitfähigkeit bei der Verdünnung gefunden wurde; jedenfalls ist der von L. Pusch aus dem negativen Ergebnis der Versuche gezogene Schluss, dass die Konstante k_1 der Reaktion (IV) unendlich gross sei, unberechtigt.

Trotz dieser relativ ungünstigen Bedingungen wurden von uns die Versuche wiederholt, durch Verfolgung der elektrischen Leitfähigkeit von CO_2-Lösungen bei der Verdünnung den Vorgang (II) als eine Zeitreaktion von endlicher Dauer nachzuweisen (Näheres vgl. Abschnitt 2); es sei vorangeschickt, dass es uns durch einen Kunstgriff gelungen ist, qualitativ das Vorhandensein einer Zeitreaktion sicher nachzuweisen, die für k_1 nach dieser Methode erhaltenen Zahlenwerte können allerdings (wegen der Überlagerung des Einflusses der Mischungsgeschwindigkeit) nur als untere Grenzwerte angesprochen werden.

Vorteilhafter arbeitete eine elektrochemische Methode, die im Abschnitt 3 näher beschrieben ist und einigermassen exakte quantitative Ergebnisse für k_1 lieferte. Die Methode schliesst sich unmittelbar den Überlegungen an, die von A. Eucken bei der experimentellen Prüfung der Frage nach der Grösse der elektrischen Dissoziationsgeschwindigkeit komplexer Ionen angestellt wurden [1]) und beruht auf folgenden Grundgedanken: Legt man an eine elektrolytische Zelle, die aus zwei H_2-Elektroden und einer wässerigen CO_2-Lösung besteht, eine nicht zu hohe Spannung, so werden zur kathodischen Depolarisation nicht nur die vorhandenen H-Ionen, sondern auch die CO_2-Molekeln beitragen, wenn man von der Anwesenheit von H_2CO_3-Molekeln vorläufig absieht [2]). Falls die Hydratationsgeschwindigkeit der CO_2 unendlich gross wäre, so würde sich im stationären Zustand eine Stromstärke einstellen, die ebenso wie eine schwach dissoziierte Säure (Essigsäure u. dgl.) nur von der Diffusionsgeschwindigkeit der an die Kathode gelangenden CO_2-Molekeln und H-Ionen abhängt. Besitzt dagegen die Hydratationsgeschwindigkeit einen endlichen Wert, so werden die an

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 562 (1908).

[2]) Vgl. hierzu S. 385.

die Kathode gelangenden CO_2-Molekeln nicht sofort verarbeitet; es tritt somit dort eine Stauung derselben ein, und die Stromstärke wird daher kleiner als bei unendlich grosser Hydratationsgeschwindigkeit. Die quantitative (rechnerische) Durchführung dieser Überlegung eröffnet daher eine Möglichkeit, die Grösse der Hydratationsgeschwindigkeit aus dem von der Depolarisation der CO_2-Molekeln herrührenden Anteil der Stromstärke zu ermitteln. Die infolge einer endlichen Hydratationsgeschwindigkeit bewirkte Herabsetzung der Stromstärke erwies sich als recht beträchtlich, indem der tatsächlich beobachtete, von den CO_2-Molekeln herrührende Strom etwa 20mal kleiner war, als es bei unendlich grosser Hydratationsgeschwindigkeit zu erwarten gewesen wäre; die Bedingungen für eine Anwendung der skizzierten Methode waren daher verhältnismässig günstig.

Im Anschluss hieran wurde nun geprüft (Abschnitt 4), ob und wie weit durch den nach dieser Methode für die Geschwindigkeitskonstante k_1 erhaltenen Zahlenwert die bei der Neutralisation der Kohlensäure beobachteten zeitlichen Phänomene quantitativ wiederzugeben sind.

Es ergab sich zunächst, dass die Versuche Stroheckers nach der kolorimetrischen Methode in befriedigende Übereinstimmung mit unseren nach der elektrochemischen Methode erhaltenen Resultaten gebracht werden können, wenn man die Auswertung in einer etwas anderen Weise vornimmt, als Strohecker selbst, und wenn man die in der Nähe des Neutralitätspunktes liegenden Beobachtungen Stroheckers beiseite lässt. Die Versuche L. Puschs, die sich nicht mit den übrigen Ergebnissen in Einklang bringen liessen, wurden von uns mit einer etwas anderen Anordnung wiederholt, doch gelang es uns nicht, den von ihr gefundenen, auf eine bimolekulare Reaktion hinweisenden Reaktionsverlauf zu reproduzieren; der von uns gefundene Reaktionsverlauf steht vielmehr gleichfalls mit der Annahme einer langsamen Hydratation des Kohlendioxyds befriedigend im Einklang. Die voranstehend erwähnte Möglichkeit des Vorhandenseins einer zweiten langsam verlaufenden Teilreaktion bei der Neutralisation kann hiernach als ausgeschlossen gelten.

2. Bestimmung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Messung von Leitfähigkeitsänderungen von CO_2-Lösungen bei der Verdünnung.

Bei der Konstruktion der Versuchsapparatur kam es in erster Linie darauf an, für eine möglichst rasche und intensive Vermischung der anfänglichen Kohlendioxydlösung mit dem zur Verdünnung ver-

wandten Wasser Sorge zu tragen. Da durch die von L. Pusch verwandte Anordnung, die auch von uns zuerst verwandt wurde, in dieser Hinsicht noch verbesserungsfähig erschien, bedienten wir uns folgender auf Fig. 1 schematisch wiedergegebenen Apparatur:

In einem zylindrischen Glasgefäss G, das zunächst mit der unverdünnten Lösung gefüllt wird, befinden sich die beiden für die Leitfähigkeitsmessungen erforderlichen, durch Glasstäbe g völlig festgehaltenen Platinelektroden EE. Den unteren Abschluss des Gefässes bildet ein Glasdeckel D, der vor jedem Versuch mittels Paraffin an G angekittet wird. In dem äusseren Gefäss G', das zur Aufnahme des Verdünnungswassers dient, sind vier Schraubenrührer angebracht (auf der Figur sind nur zwei derselben dargestellt), die durch ein Zahnradgetriebe und einen Elektromotor gleichzeitig in lebhafte Bewegung (1500 Umdrehungen pro Minute) gesetzt werden können.

Fig. 1. Apparat zur Bestimmung der Hydratationsgeschwindigkeit durch Messung von Leitfähigkeitsänderungen bei der Verdünnung.

Die Vermischung der beiden Flüssigkeiten wird (nach Ingangsetzen der Rührvorrichtung) dadurch eingeleitet, dass man den Glaszylinder G durch einen kräftigen, nach oben gerichteten Ruck mittels der Drähte C_1, C von dem Deckel D losreisst, der seinerseits durch einen Glashaken, eine Öse und einen Glasring festgehalten wird.

Der Ausführung der Versuche lag folgende Überlegung zugrunde[1]): Der zwischen den Elektroden EE zu messende Widerstand müsste sich von seinem Ausgangswert W_0 vor der Verdünnung sprungweise in den Widerstand W_0' unmittelbar nach derselben verwandeln, wenn die Vermischung momentan erfolgte und der Dissoziationsgrad zunächst unverändert bliebe. Da aber der Dissoziationsgrad bei einer endlichen Hydratationsgeschwindigkeit mit der Zeit zunimmt, sinkt der Wider-

[1]) Wir verdanken dieselben Herrn Dr. Harteck, der uns auch bei der Durchführung dieser Versuche aufs wirksamste unterstützte.

stand W_0' allmählich auf W_∞' ab (vgl. Fig. 2). In Wirklichkeit überlagert sich der anfängliche, von der Vermischung herrührende Anstieg und der von der Hydratation herrührende Abfall des Widerstandes; daher ist, wenn die Hydratation nicht allzu rasch vor sich geht, für den Widerstand das Durchlaufen eines Maximums zu erwarten, wie es die ausgezogene Kurve auf Fig. 2 andeutet. Stellt man daher die Kohlrauschsche Brücke von vornherein auf einen Widerstand von der Grösse W_2' ein, so muss man am Telephon offenbar das Durchlaufen zweier Tonminima hören.

Die Versuche bestätigten die Erwartung; das erste Minimum trat sehr rasch, etwa nach 0·2 bis 0·3 Sekunden, das zweite nach 1 bis 2 Sekunden auf, wenn die Brücke auf einen Widerstand W_2' eingestellt

Fig. 2. Widerstandsänderung bei Verdünnung einer CO_2-Lösung.

Fig. 3. Widerstandsänderung bei Verdünnung einer HCl-Lösung.

war, der etwa um 7% höher war als W_∞'. Damit war qualitativ das Vorhandensein eines durch eine endliche Hydratationsgeschwindigkeit bedingten Effektes nachgewiesen.

Im Gegensatz hierzu gelang es bei der Verdünnung eines starken Elektrolyten, z. B. reiner Salzsäure, nicht, einen Widerstand W_2 ausfindig zu machen, bei dem nacheinander zwei Tonminima durchlaufen würden; je nach der Einstellung der Brücke wurde hier entweder überhaupt kein oder nur ein Minimum beobachtet. Der zeitliche Verlauf des Widerstandes ist daher hier durch Fig. 3 wiederzugeben, wie er ja bei einem reinen, durch langsame Vermischung verzögerten Verdünnungsvorgang von vornherein zu erwarten war. Wie man übrigens der Fig. 3 entnimmt, erreicht der Widerstand seinen Grenzwert trotz der intensiven Rührung erst nach etwa 1 Sekunde, doch

waren die Ergebnisse der einzelnen Messungen, aus denen Fig. 3 rekonstruiert wurde (jeder Punkt der Figur erforderte einen besonderen Versuch), ziemlich schwankend, so dass diese Angabe nur wenig genau zu sein beansprucht.

Eine exakte quantitative Auswertung der mit Kohlensäure angestellten Versuche ist auf Grund der Tatsache, dass die Vermischungsdauer von der gleichen Grössenordnung wie die Reaktionsdauer ist, offenbar nicht möglich. Um wenigstens zu einem ungefähren Wert für k_1 zu gelangen, wurde wie folgt verfahren: Gemessen wurde die Zeit des Auftretens des zweiten Minimums; von dieser wurde die zu 1 Sekunde angenommene Vermischungszeit einfach in Abzug gebracht; allerdings bedeutet dies nur eine rohe Annäherung, da ja in Wirklichkeit der Vermischungsvorgang und die Hydratation bzw. Dissoziation gleichzeitig nebeneinander verlaufen. Bei der Berechnung musste, wie erwähnt, die Gegenreaktion berücksichtigt, d. h. der für sogenannte unvollständige Reaktionen gültige Ansatz

$$\frac{dc}{dt} = k_1 c' - k_2 cc'' = k_1 c' - k_2 c^2$$

verwandt werden, wenn c die Konzentration der H-Ionen bedeutet, die in diesem Falle ja mit der der HCO_3-Ionen (c'') zusammenfällt. Die Ausrechnung wird dadurch vereinfacht, dass man in diesem Falle c' als konstant ansehen kann (dieselbe ändert sich ja nur um höchstens 2 %!); die Endformel stellt einen logarithmischen Ausdruck dar, in dem c als einzige Variable auftritt und daher unmittelbar durch den Widerstand W_2' ersetzt werden kann. Bei den endgültigen bei 0° angestellten Versuchen betrug die Bruttokonzentration des Kohlendioxydes zu Anfang (vor der Verdünnung) $5{\cdot}84 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, zum Schluss (nach der Verdünnung) $9{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$. Für den Eintritt des zweiten Minimums ergaben sich die Zeiten: 1·6, 1·3, 1·6, 2·0, 1·7 Sekunden, woraus man für k_1 (nach Abzug von 1·0 Sekunde als Mischungsdauer) die Werte: 0·013, 0·022, 0·013, 0·008, 0·011 rez. Sekunden erhält. Wie bereits hervorgehoben wurde, sind diese Werte als untere Grenzwerte anzusprechen, da der Hydratationsvorgang infolge der Überlagerung des langsamen Vermischungsvorganges verlängert wird, und die gemessenen k_1-Werte daher (trotz der summarischen Berücksichtigung einer Mischungszeit) aller Wahrscheinlichkeit nach zu klein ausfallen werden.

3. Ermittlung der Hydratationsgeschwindigkeit aus Grenzstrommessungen.

a) Ausführung der Versuche.

Die elektrochemischen Versuche, aus denen sich die Hydratationsgeschwindigkeit der CO_2 berechnen lässt, wurden im wesentlichen mittels folgender, bereits mehrfach benutzten Anordnung ausgeführt[1]):

Als Anode fand ein relativ grosses, als Kathode ein kleines platiniertes Platinblech Verwendung, so dass durch Aufnahme der Stromspannungskurven fast ausschliesslich die kathodischen Vorgänge zur Beobachtung gelangten. Die Lösung wurde während der Versuche kräftig gerührt, was am einfachsten dadurch erreicht wurde, dass man die Kathode selbst als Rührer verwendete. Die endgültigen Versuche wurden mit zwei verschiedenen Kathoden ausgeführt, die eine (E_1) war nach Art der „Hobelelektrode" gebaut[2]) (Oberfläche: 0·068 cm²), die andere stellte eine Ringelektrode dar, wie sie früher unter anderen von Weigert[3]) benutzt war; sie besass eine Oberfläche von 0·33 cm².

Der zu dem Versuche verwandte Elektrolyt bestand aus einer $^1/_{10}$ norm. KCl-Lösung, in die H_2-, CO_2-Mischungen verschiedener Zusammensetzung eingeleitet wurden. Auf diese Weise wurde erreicht, dass einerseits stets genügend H_2 zum Beladen der Platinbleche vorhanden war, und dass andererseits der Gehalt der Lösung an CO_2, der sich entsprechend dem Henryschen Gesetze einstellte, weitgehend variiert werden konnte. Mit jeder derartigen Mischung wurde bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten und unter Zusatz verschiedener Mengen $NaHCO_3$ eine Anzahl von Stromspannungskurven aufgenommen, bei denen es in erster Linie auf die Ermittlung des von der Klemmenspannung unabhängigen Teils der Stromspannungskurve, des sogenannten „Grenzstromes", ankam[4]).

Einige derartige, beliebig herausgegriffene Stromspannungskurven, die mit Elektrode E_1 bei 0° erhalten wurden, sind auf Fig. 4 wiedergegeben. Man erkennt, dass der Grenzstrom bei um so geringeren Spannungen wieder aufhört[5]) und daher um so weniger ausgeprägt

[1]) Vgl. insbesondere A. Eucken, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 72 (1907).

[2]) A. Eucken, loc. cit., S. 96.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 51 (1907).

[4]) Eine eingehendere Beschreibung der Versuchsanordnung und der Ausführung der Messungen befindet sich im Anhang der Breslauer Dr. ing.-Diss. von H. G. Grützner.

[5]) Der Wiederanstieg der Stromstärke nach dem Grenzstrom ist darin zu suchen, dass die Lösung nach Überschreiten eines gewissen Potentials in unmittelbarer Nähe der Kathode alkalisch wird, und dass dann die Depolarisation nicht durch die H-Ionen, sondern durch die OH-Ionen bewirkt wird. Vgl. hierzu A. Eucken, loc. cit., S. 92 und 101.

ist, je grösser der $NaHCO_3$-Zusatz ist; bei einem $NaHCO_3$-Zusatz, der einer Konzentration von 0·001 Mol/Liter entspricht, ist er noch genügend deutlich, doch war eine Verwendung höherer Zusätze nicht mehr möglich.

Fig. 5 gibt die gesamte Abhängigkeit der bei zwei verschiedenen (0·0136 und 0·0316 norm.) CO_2-Lösungen mit verschiedenen $NaHCO_3$-Zusätzen beobachteten Grenzstromstärken von der Rührgeschwindigkeit wieder. Man erkennt, dass der Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Fig. 4. Stromspannungskurven einer Lösung 0·1 norm. $KCl + 0{\cdot}0615$ norm. CO_2 bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten und Zusätzen von $NaHCO_3$. Kurve 1: R. G. 430; Kurve 2: R. G. 115, (a) 0·0 norm. $NaHCO_3$, b) $1 \cdot 10^{-4}$ norm. $NaHCO_3$, c) $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ norm. $NaHCO_3$, d) $1 \cdot 10^{-3}$ norm. $NaHCO_3$.

bei den reinen CO_2-Lösungen erheblich grösser ist als bei dem grösstmöglichen Zusatz an $NaHCO_3$: Während sich der Grenzstrom im ersten Falle innerhalb des untersuchten Intervalles nahezu verdreifacht, ändert er sich im letzten Falle nur noch um wenige Prozente. Vergleicht man hiermit das Verhalten einer 0·0002 norm. HCl-Lösung (gestrichelte Kurve), so findet man hier eine noch stärkere Veränderlichkeit des Grenzstromes mit der Rührgeschwindigkeit als bei der reinen CO_2-Lösung; bemerkenswert ist ferner, dass die Konzentration der HCl für etwa die gleiche Stromstärke 100mal kleiner ist als die des CO_2, dass also bei gleichen Konzentrationen die Grenzstromstärke der CO_2-Lösungen rund 100mal kleiner sein würde, als die der HCl-

Lösung, während die Diffusionskoeffizienten des H-Ions einerseits und der CO_2-Molekel andererseits höchstens im Verhältnis 1 : 10 stehen. In diesen Erscheinungen, insbesondere in der viel zu geringen Veränderlichkeit der Grenzstromstärke mit der Rührgeschwindigkeit, ist ein unmittelbares Kennzeichen dafür zu erblicken, dass die Grenzströme bei den CO_2-Lösungen nicht wie beim HCl ausschliesslich durch einen Diffusionsvorgang bedingt sind, sondern dass ein anderer Effekt, eben der der Reaktionsgeschwindigkeit, sich hier stark in den Vordergrund schiebt. Schliesslich sei bereits hier noch kurz auf das merkwürdige Umbiegen der beiden obersten Kurven der Fig. 5 bei sehr hohen Rührgeschwindigkeiten hingewiesen, auf das noch weiter unten zurückzukommen sein wird.

Fig. 5. Grenzstrom der Kohlensäure in seiner Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit und im Zusatz von $NaHCO_3$ bei 18° mit Elektrode II. Kurven 1: 0·1 norm. KCl + 0·0136 norm. CO_2; Kurven 2: 0·1 norm. KCl + 0·0316 norm. CO_2 (a, b, c, d wie bei Fig. 4). Gestrichelte Kurve: $2 \cdot 10^{-4}$ norm. HCl + 0·1 norm. KCl.

b) Theorie.

Die Ableitung einer Formel, mit der sich die Hydratationsgeschwindigkeit aus der Grenzstromstärke quantitativ berechnen lässt, schliesst sich unmittelbar an die Überlegungen an, die seinerzeit bei der Berechnung des Einflusses der Ionenreaktionsgeschwindigkeit, speziell der Dissoziationsgeschwindigkeit eines Komplexions $Ag(CN)_2$ angestellt waren[1]). Die Grundlage bilden, ähnlich wie dort, im Hinblick auf die Reaktionsgleichung (IV) die drei partiellen Differentialgleichungen

[1]) A. Eucken, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 562 (1908).

$$-D\frac{d^2c}{dx^2} = k_1c' - k_2cc'' \tag{1}$$

$$+D'\frac{d^2c'}{dx^2} = k_1c' - k_2cc'' \tag{2}$$

$$-D''\frac{d^2c''}{dx^2} = k_1c' - k_2cc'', \tag{3}$$

in denen sich die ungestrichenen Grössen auf die H-Ionen, die einfach gestrichenen auf die CO_2-Molekeln und die zweifach gestrichenen auf die HCO_3-Ionen beziehen. Durch sie werden die einzelnen Konzentrationen als Funktionen des Abstandes x von der Kathode für den stationären Zustand festgelegt. Zu den Gleichungen (1) bis (3) treten nun verschiedene Grenzbedingungen: Zunächst gilt für $x = 0$ nach dem ersten Fickschen Gesetz:

$$D\frac{dc}{dx} = \frac{J}{Fq} \tag{1a}$$

$$D'\frac{dc'}{dx} = 0 \tag{2a}$$

$$D''\frac{dc''}{dx} = 0. \tag{3a}$$

Diese Gleichungen besagen, dass der Stromtransport in unmittelbarster Nachbarschaft der Kathode nur durch die H-Ionen besorgt wird, denn sie ist ja die einzige Ionen- bzw. Molekelart, die dort eine Änderung ihrer Ladung erfährt.

Dagegen erhält man für einen beliebigen Punkt x, indem man die linken Seiten der Gleichungen (1) bis (3) einander gleich setzt, integriert und Grenzbedingungen (1a) bis (3a) verwendet:

$$D\frac{dc}{dx} + D'\frac{dc'}{dx} = \frac{J}{qF} \tag{4}$$

und

$$D'\frac{dc'}{dx} = -D''\frac{dc''}{dx}. \tag{5}$$

Die physikalische Bedeutung der Gleichung (4) besteht darin, dass die H-Ionen und CO_2-Molekeln sich an den verschiedenen Stellen des Reaktionsraumes beim Stromtransport gewissermassen gegenseitig vertreten können. Gleichung (5) sagt aus, dass an jeder Stelle einer Hindiffusion der CO_2-Molekeln eine symmetrische Rückdiffusion der HCO_3-Ionen entspricht, was ja ohne weiteres einleuchtet, da die HCO_3-Ionen an der Kathode keine Veränderung erleiden. Ob für den Gesamtvorgang die Rückdiffusion der HCO_3-Ionen irgendwie ausschlag-

gebend ins Gewicht fällt, lässt sich von vornherein nicht übersehen. Tatsächlich ist letzteres häufig (nämlich bei kleinerem Gehalt der Lösung an $NaHCO_3$) der Fall.

Da die vollständige Durchführung der Berechnung relativ erhebliche Schwierigkeiten verursacht und zunächst zu wenig übersichtlichen Ausdrücken führt, empfiehlt es sich, von vornherein einige vereinfachende Annahmen zu verwenden.

Ein derartiges Vorgehen erscheint insbesondere auf Grund des folgenden Umstandes berechtigt: Bekanntlich hat man sich bei der Berechnung solcher heterogener Reaktionen, die sich z. B. zwischen einer festen Oberfläche und einer stark gerührten Lösung abspielen und deren Verlauf durch einen Diffusionsvorgang bedingt ist, bisher stets der Annahme bedient, an der festen Oberfläche bilde sich eine festhaftende Flüssigkeitsschicht von der konstanten endlichen Dicke δ aus, und diese grenze diskontinuierlich an das bewegte Flüssigkeitsinnere. Beispielsweise hat man für den Fall des Diffusionsstromes[1] durch H-Ionen nur vorauszusetzen brauchen, das Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx}$ sei in dem ganzen Gebiete zwischen 0 und δ konstant, so dass man dann Gleichung (1a) für die gesamte Diffusionsschicht verwenden kann und unmittelbar zu dem bekannten Ausdruck:

$$D\frac{c_0 - c_k}{\delta} = \frac{J}{Fq} \tag{6}$$

gelangt, wenn der Index 0 sich auf das Innere der Lösung, k auf die unmittelbare Nähe der Kathode bezieht. Auch für das vorliegende Problem spielt die Art der Ausbildung der an der Elektrode adhärierenden Schicht eine wichtige Rolle, da ja in dem Endresultat die als bekannt anzusehenden Konzentrationen im Flüssigkeitsinneren c_0, c_0' usw. auftreten müssen, und da ein Übergang nach dort von der in der Nähe der Kathode befindlichen Schicht, in der sich die Reaktion abspielt, nur möglich ist, wenn man die Verhältnisse auch in dem Zwischengebiet völlig beherrscht. In Wirklichkeit wird aber dasselbe von den am Transport beteiligten Ionen und Molekeln keineswegs allein durch Diffusion, sondern zum Teil auch durch Konvektion durchlaufen, doch liegen vorläufig für eine exakte Lösung selbst dieses Problems nur Ansätze vor[2]. Daher bleibt nichts übrig als auch für die erforderliche Berechnung die Vorstellung des Vorhandenseins einer

[1] Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriss der physik. Chemie, 2. Aufl., S. 324.
[2] Vgl. z.B. Müller-Puillets Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. III, 1. Hälfte, S. 834.

adhärierenden Diffusionsschicht von der bestimmten konstanten Dicke δ beizubehalten, doch wäre ein Versuch, auf dieser sicherlich ungenügenden Grundlage eine im übrigen exakte Theorie zu errichten, zum mindesten zwecklos.

Die wesentlichste von uns angenommene Vereinfachung besteht in folgenden Annahmen: 1. Die Reaktion spielt sich im wesentlichen innerhalb einer Schicht von der Dicke δ' ab. 2. Die Konzentrationen c' und c'' besitzen innerhalb dieser Schicht einen praktisch konstanten Wert ($c' \cong c'_k$; $c'' \cong c''_k$). Ob und wie weit gerade letztere Annahme berechtigt ist, lehrt ein Blick auf die Fig. 6, welche die Veränderlichkeit der Konzentrationen der einzelnen Komponenten als Funktion des

Fig. 6. Schematischer Verlauf der Konzentrationen in der Nähe der Kathode.

Abstandes x von der Kathode schematisch wiedergibt. Man erkennt unmittelbar, dass man durch die Vereinfachung jedenfalls nur einen unbedeutenden Fehler begeht, wenn die Reaktionsschicht δ' klein ist im Vergleich zu der Dicke der gesamten Schicht (Reaktionsschicht und Diffusionsschicht). Letztere Bedingung war, wie weiter unten gezeigt wird, bei einem Gehalt der Lösung von 0·0002 bis 0·001 Mol/Liter HCO_3-Ionen und kleiner Rührgeschwindigkeit (grosses δ) in der Regel in ausreichendem Masse erfüllt, nicht aber bei reinen CO_2-Lösungen und hoher Rührgeschwindigkeit. Zur eigentlichen Auswertung wurden daher nur erstere Versuche verwandt, während letztere lediglich qualitativ verwertet bzw. für das zahlenmässige Endergebnis ganz beiseite gelassen wurden.

Die Integration in Gleichung (1) lässt sich nunmehr bequem durchführen; man erhält unmittelbar:

$$-\frac{1}{2}D\left(\frac{dc}{dx}\right)^2 = k_1c'c - \frac{1}{2}k_2c''c^2 + \text{const}$$

oder, indem man für $x = 0$ nach (1a) $D\frac{dc}{dx} = \frac{J}{Fa}$, $c = c_k$ usw. setzt,

$$\frac{1}{2}\frac{J^2}{Dq^2F^2} - \frac{1}{2}D\left(\frac{dc}{dx}\right)^2 = k_1c'c - \frac{1}{2}k_2c''c^2\left[-k_1c'c_k + k_2c''c_k^2\right]. \quad (7)$$

Beschränkt man sich, wie es in folgendem stets geschehen soll, auf das Gebiet des sogenannten Grenzstromes, in dem die Stromstärke von der Spannung unabhängig ist, so fallen die Glieder, die c_k als Faktor enthalten, fort, da hier c_k als praktisch unendlich klein anzusehen ist.

Es sei nun weiterhin zunächst angenommen, dass die direkte Diffusion der H-Ionen von der Lösung her nur einen unbedeutenden Anteil zu der gesamten beobachteten Stromstärke liefere. Offenbar wird dieses gleichfalls am ehesten bei Vorhandensein eines Überschusses von HCO_3-Ionen der Fall sein, also bei einem ausreichenden Gehalt der Lösung an $NaHCO_3$. Da indessen aus den oben erwähnten Gründen die Konzentration an HCO_3-Ionen nicht grösser als 0·001 Mol/Liter gewählt werden konnte, und bei dieser der direkte Einfluss der H-Ionen noch nicht vollständig unterdrückt ist, bedarf es noch der Anbringung einer Korrektion, auf die weiter unten zurückzukommen ist.

Sieht man hiervon zunächst ab, und bezieht Gleichung (7) auf das innere Ende der Reaktionsschicht (Punkt B der Fig. 6), so fällt das Glied $\frac{1}{2}D\left(\frac{dc}{dx}\right)^2$ fort, da hier $\frac{dc}{dx}$ gleich Null zu setzen ist. Da ferner das „Ende der Reaktionsschicht" offenbar durch das Bestehen des Dissoziationsgleichgewichtes, d. h. durch die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes gekennzeichnet ist, kann man für diesen Punkt offenbar

$$c = \frac{Kc'}{c''} = \frac{Kc'_k}{c''_k}$$

setzen, so dass man an Stelle von (7) erhält:

$$\frac{J}{qF} = \sqrt{Dk_1K}\,\frac{c'_k}{\sqrt{c''_k}}. \quad (8)$$

Es bleibt nun lediglich übrig, c'_k und c''_k durch c'_0 und c''_0 zu ersetzen; dies geschieht mittels der Gleichungen:

$$\frac{J}{D'F} = \frac{c'_0 - c'_k}{\delta} \quad \text{und} \quad \frac{J}{D''F} = \frac{c''_k - c''_0}{\delta}, \quad (9)$$

zu denen man durch eine einfache Integration von (4) und (5) zwischen den Punkten B und C gelangt (das Glied $D\left(\frac{dc}{dx}\right)^2$ fällt nach dem Gesagten zunächst fort); dabei konnte an Stelle der Strecke BC unmittelbar die Schichtdicke δ eingesetzt werden, da ja δ' vorläufig als klein gegenüber δ angesehen wird. Die Endformel lautet daher unter den angenommenen Vereinfachungen:

$$\frac{J}{qF} = \sqrt{k_1 K D}\,\frac{\left(c_0' - \frac{J\delta}{D'qF}\right)}{\sqrt{c_0'' + \frac{J\delta}{D''qF}}}. \tag{10}$$

Aus ihr kann die unbekannte Geschwindigkeitskonstante k_1 auf Grund einer Messung der Grenzstromstärke ohne weiteres berechnet werden, da sämtliche übrigen in ihr auftretenden Grössen entweder von vornherein als bekannt anzusehen oder (wie z. B. die Grösse δ) leicht durch einen Eichversuch mit HCl [Gleichung (6)] ermittelt werden können.

Was die Grösse der Glieder $\frac{J\delta}{D'qF}$ bzw. $\frac{J\delta}{D''qF}$ anlangt, so lag dieselbe bei unseren Versuchen zwischen den Werten 0·0003 und 0·0014 Mol/Liter, so dass $\frac{J\delta}{D'qF}$ neben c_0' stets sehr wenig ins Gewicht fiel, dagegen war $\frac{J\delta}{D''qF}$ in keinem Fall völlig zu vernachlässigen, da, wie erwähnt, der grösste für c_0'' verwandte Wert in der Nähe von 0·001 lag. Dies besagt, dass die Hindiffusion der CO_2-Molekeln auf den Vorgang praktisch keinen Einfluss mehr ausübte, dass dagegen die Rückdiffusion der HCO_3-Ionen sich stets noch etwas bemerkbar machte. Immerhin trat letztere bei einer HCO_3-Ionenkonzentration von 0·001 norm., namentlich bei hohen Rührgeschwindigkeiten (kleines δ) bereits stark in den Hintergrund; wie nämlich bereits hervorgehoben wurde, zeigt der Grenzstrom bei den an HCO_3-Ionen konzentrierteren Lösungen nur noch eine relativ geringe Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit, ein Zeichen, dass seine Intensität hier nur noch sehr wenig durch einen Diffusionsprozess beeinflusst war.

Was nun die bereits oben erwähnte Korrektion wegen des Einflusses der noch vorhandenen H-Ionen anlangt, so erscheint es am einfachsten und nächstliegend, das Verhalten der stärker sauren Lösungen, namentlich die starke Abhängigkeit des Grenzstromes von der Rührgeschwindigkeit, einer direkten Diffusion der vorhandenen H-Ionen zuzuschreiben. Dementsprechend hätte man von der tatsäch-

lich beobachteten Grenzstromstärke J zunächst denjenigen Anteil in Abzug zu bringen, der von der unmittelbaren Diffusion der H-Ionen herrührt und der nach Gleichung (6) (mit $c_k = 0$) durch $\frac{Dc_0 q}{\delta}$ ausgedrückt wird. In Gleichung (10) wäre somit an Stelle von J die Grösse $J' = J - \frac{Dc_0 q}{\delta}$ einzusetzen, die anscheinend nur noch den von der CO_2-Hydratation herrührenden Anteil der Stromstärke enthält. Obgleich diese Art zu korrigieren, wie sogleich gezeigt werden soll, den sich wirklich in der Schicht abspielenden Vorgängen nicht gerecht wird, erweist sie sich bemerkenswerterweise doch als praktisch einigermassen brauchbar, indem durch sie zunächst die starke Abhängigkeit der Grenzstromstärke bei den kein oder wenig $NaHCO_3$ im Überschuss enthaltenden Lösungen von der Rührgeschwindigkeit weitgehend herabgemindert wird, und die Verwendung von J' in Gleichung (10) dann in der Tat zu nahe den gleichen Werten für k_1 führt, wie die an $NaHCO_3$ 0·001 normalen Lösungen (vgl. Tabelle 1, Spalte 11), bei denen die Korrektion an sich schon recht unbedeutend ist.

Zu einer anderen Art der Korrektion, die sich zwar den tatsächlichen Verhältnissen besser anpasst als die voranstehende, aber nicht wie diese ganz ohne willkürliche Annahmen durchführbar ist, gelangt man auf Grund folgender Überlegung:

In der Reaktionsschicht sind die Konzentrationen (im Vergleich zu ihren Werten im Gleichgewicht) zugunsten der Ausgangssubstanz CO_2 verschoben; aber auch in der Diffusionsschicht kann keineswegs an allen Punkten Gleichgewicht bestehen, da das Massenwirkungsgesetz mit einem linearen Konzentrationsabfall sämtlicher Komponenten unverträglich ist. Eine nähere Überlegung führt zu dem Ergebnis, dass in der Diffusionsschicht das Gleichgewicht (im Gegensatz zur Reaktionsschicht) etwas zugunsten der Komponenten H^+ und HCO_3^- verschoben sein muss, d. h. es findet, falls überhaupt genügend H-Ionen anwesend sind, hier eine, wenn auch geringfügige, Bildung von H_2CO_3 bzw. CO_2 aus den Ionen statt. Die Konzentrationen der Ionen usw. können sich unter diesen Umständen in der Diffusionsschicht nicht mehr linear mit x verändern; namentlich bei den im Vergleich zu den übrigen beiden Komponenten überall in geringer Menge anwesenden H-Ionen, ist, wie man leicht übersieht, die Abweichung von der Linearität (vgl. Fig. 7) nicht unerheblich.

An der Grenze zwischen der sogenannten Reaktionsschicht und Diffusionsschicht muss nach dem Gesagten ein Punkt B existieren, in

dem das Massenwirkungsgesetz genau erfüllt ist; oder, exakter ausgedrückt, wir sind berechtigt, das Ende der Reaktionsschicht δ' dadurch zu definieren, dass gerade hier das Massenwirkungsgesetz gilt. Beziehen wir nunmehr Gleichung (7) wiederum, ebenso wie oben, auf diesen Punkt, so erhält man an Stelle von (8):

$$\frac{1}{D}\left(\frac{J}{qF}\right)^2 = k_1 K \frac{c'^2_B}{c''_B} + \left[D\left(\frac{dc}{dx}\right)^2_B\right]. \qquad (11)$$

Fig. 7. Genauere Widergabe des Konzentrationsgefälles der Ionen an der Kathode.

Nun ist das Konzentrationsgefälle $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ im Punkte B, der in der c—x-Kurve einen Wendepunkt darstellt, relativ klein; da es zudem als Quadrat in (11) auftritt, begeht man keinen wesentlichen Fehler, wenn man das Glied, in dem es enthalten ist, ganz beiseite lässt (vgl. Fig. 7). Da die Gesamtänderung von c' zwischen c'_0 und c'_k der ganzen Schicht bei unseren Versuchen nur 5 bis 10% beträgt, so dass man also nach wie vor c' mit c'_k zusammenfallen lassen kann, handelt es sich lediglich noch um eine Berechnung von c''_B. Dies geschieht mit ausreichender Genauigkeit mittels der Formel:

$$c''_B - c''_0 = \frac{J(\delta - \delta')}{qFD''},$$

indem man den in Wirklichkeit etwas gekrümmten Verlauf von c'' durch einen linearen ersetzt.

Was die Dicke δ' der Reaktionsschicht anlangt, so ergibt sich zunächst ein **Minimalwert** für dieselbe (δ'') aus einer einfachen Berechnung des Raumes, der unter Vernachlässigung der Gegenreaktion für den durch die Stromstärke J ausgedrückten Umsatz an Substanz erforderlich ist. Dies ergibt unmittelbar:

$$\frac{J}{F} = k_1 c' \cdot q \cdot \delta'',$$

erfordert somit allerdings eine ungefähre Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1, doch kann diese auf Grund einer vorläufigen Auswertung einer an HCO_3-Ionen konzentrierteren Lösung vorausgesetzt werden. Nun liegt offenbar der Punkt B infolge des allmählichen Einsetzens der Gegenreaktion erheblich weiter von der Kathode entfernt; es sei angenommen (hier lässt sich eine Schätzung nicht vermeiden), dass δ' viermal grösser sei als δ''. Dann resultiert somit für den in Gleichung (11) einzusetzenden Wert:

$$c''_B = c''_0 + \frac{J}{qFD''}\left(\delta - \frac{4J}{k_1 c' q F}\right). \tag{12}$$

Bei dieser Berechnungsart, die den tatsächlichen Verhältnissen offenbar einigermassen angepasst ist, kommt somit die grössere Grenzstromstärke bei höherer H-Ionenkonzentration nicht durch eine vermehrte Diffusionsdepolarisation durch die H-Ionen zustande, sondern die Wirkung der H-Ionen ist indirekter Art: Als Folge einer Vergrösserung von c_0, bzw. Verkleinerung von c'' ergibt sich zunächst auch eine solche von c_B, hierdurch wird aber bewirkt, dass der Punkt B weiter herausrückt, dass also δ' sich vergrössert. Die Zunahme der Stromstärke stellt sich daher als Folge einer Vergrösserung des Reaktionsraumes und daher einer Vermehrung des Gesamtumsatzes durch die Reaktion dar. Auf Fig. 7 ist der Verlauf der Konzentrationen c und c'' annähernd massstabsgerecht wiedergegeben[1]), wie er sich entsprechend der oben geschilderten Darstellung nach der stationären Einstellung des Grenzstromes bei folgenden Konzentrationen (vgl. Tabelle 1, Zeile 1 und 4) einstellt: a) $c'_0 = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-2}$, $c''_0 = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$, $c_0 = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ (reine CO_2-Lösung); b) $c'_0 = 1{\cdot}35 \cdot 10^{-2}$, $c''_0 = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$, $c_0 = 0{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$.

[1]) Der Konzentrationsverlauf der H-Ionen ist zweimal dargestellt: einmal im gleichen Massstabe wie der der HCO_3-Ionen (linke Skala), das andere Mal (punktierte Kurven) in 25facher Vergrösserung (rechte Skala).

Es ist einleuchtend, dass die durch die Formeln (11) und (12) ausgedrückte Berechnungsart um so weniger genau wird, je weiter der Punkt B hinausrückt, d. h. je höher die Rührgeschwindigkeit und der Gehalt der Lösung an H-Ionen wird, da dann die obige Annahme einer annähernden Konstanz von c' und c'' innerhalb der Reaktionsschicht immer mehr ihre Berechtigung verliert. Trotzdem erweist sich Gleichung (11) bis zu relativ hohen Werten von δ' hinauf als leidlich brauchbar (vgl. z. B. Tabelle 1, Zeile 8). Sobald δ' nahezu die gleiche Grösse wie δ erreicht, müsste nach Gleichung (12) c_B wieder mit c_0 identisch und nach Gleichung (11) müsste der Grenzstrom wieder von der Rührgeschwindigkeit unabhängig werden. Es ist zwar anzunehmen, dass diese beiden Gleichungen bei einem Zusammenfallen von δ' und δ höchstens einen qualitativ gültigen Ausdruck der tatsächlichen Verhältnisse bilden, immerhin ist es bemerkenswert, dass, wie Fig. 5 lehrt, die Grenzströme für reine CO_2-Lösungen und für solche mit nur geringem HCO_3-Gehalt bei sehr hoher Rührgeschwindigkeit tatsächlich eine Tendenz zum Konstantwerden zeigen.

c) Ergebnisse.

Die erhaltenen Ergebnisse sind für eine Versuchsreihe etwas ausführlicher in Tabelle 1, für die übrigen Versuchsreihen abgekürzt in Tabelle 2 wiedergegeben. In Spalte 2 der Tabelle 1 bedeutet R (Rührgeschwindigkeit) die Tourenzahl der Kathode pro Minute. Die Grösse der Diffusionsschicht δ konnte aus der in Fig. 5 für die Salzsäure angegebenen Kurve nach Gleichung (6) berechnet werden, wobei für den Diffusionskoeffizienten des H-Ions der Wert $0{\cdot}825 \cdot 10^{-4}$ cm² sec⁻¹ Verwendung fand[1]. Der Gehalt der Lösung an H-Ionen (c_0) und freien HCO_3-Ionen (c_0'') wurde mittels der scheinbaren Dissoziationskonstanten $K = \frac{c_0 c_0''}{c_0'}$ des wässerigen Kohlendioxyds, dessen Wert zu $3{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$ (Mol/Liter) angenommen wurde[2], aus dem bekannten Gehalt der Lösung an CO_2 sowie der Menge des zugefügten Natriumbikarbonates, berechnet. Die Grösse $\frac{1}{F \cdot q \sqrt{k_1 K \cdot D}}$ wurde sowohl nach Formel (10) unter Verwendung der unter J' angegebenen Werte für die Stromstärke (I), als auch nach Formel (11) und (12) berechnet (II). Es er-

[1] Denselben erhält man aus der Beweglichkeit $u = 315$ des H-Ions zufolge der Beziehung: $URT = \frac{0{\cdot}02242 \cdot u}{86400}$.

[2] Nach Walker und Cormack, Journ. Chem. Soc. 77, 9 (1900).

Tabelle 1. Kathode: E_{II}, $c'_0 = 1·35 \cdot 10^{-2}$, $t = 18°$ C.

c_k	R	δ (cm)	$c_0 \cdot 10^5$	$c''_0 \cdot 10^5$	$c''_k \cdot 10^5$	$c''_B \cdot 10^5$	$J \cdot 10^6$	$J' \cdot 10^6$	δ' (cm)	$\frac{1}{Fq\sqrt{k_1 KD}} \cdot 10^{-3}$ ber. I	ber. II	Mittel
…27	36	$1·3 \cdot 10^{-2}$	6·5	6·5	79	60	35	21·5	$3·5 \cdot 10^{-3}$	0·67 (*a*)	0·47 (*a'*)	0·616
…28			3·18	13·0	81	67	26	19·5	$2·6 \cdot 10^{-3}$	0·73 (*b*)	0·605 (*b'*)	
…28			1·6	26·6	95	80	23·5	20·2	$2·4 \cdot 10^{-3}$	0·65 (*c*)	0·610 (*c'*)	
…30			0·4	100·4	157	150	17·5	16·7	$1·7 \cdot 10^{-3}$	0·62 (*d*)	0·610 (*d'*)	
…29	94	$0·87 \cdot 10^{-2}$	6·5	6·5	65	36	43·5	25·8	$4·3 \cdot 10^{-3}$	0·625	0·50	0·621
…30			3·18	13·0	61	46	30	21·3	$3·0 \cdot 10^{-3}$	0·78	0·64	
…30			1·6	26·6	76	62	26	21·7	$2·6 \cdot 10^{-3}$	0·69	0·635	
…30			0·4	100·4	141	132·5	19	17·9	$1·9 \cdot 10^{-3}$	0·613	0·595	
…30	257	$0·67 \cdot 10^{-2}$	6·5	6·5	56	16	54	27·5	$5·4 \cdot 10^{-3}$	0·635	0·605	0·618
…31			3·18	13·0	51	30	36·2	21·5 (?)	$3·6 \cdot 10^{-3}$	0·86	0·66	
…31			1·6	26·6	69	49	30·5	24·0	$30·5 \cdot 10^{-3}$	0·66	0·615	
…32			0·4	100·4	132	124	20	18·4	$1·9 \cdot 10^{-3}$	0·625	0·595	

Tabelle 2.

Temp. (C)	Elektrode	$c'_0 \cdot 10^2$	$\delta \cdot 10^2$	$c''_0 \cdot 10^5$	$J \cdot 10^6$	$J' \cdot 10^6$	$\frac{1}{Fq\sqrt{k_1 KD}} \cdot 10^{-3}$ ber. I	ber. II	Mittel	Generalmittel
18°	E_I	2·9	0·96	15·6	11·6	8·45	(3·02)	2·48	2·88	3·30
				28·1	9·55	7·80	2·85	2·88		
				100·8	7·30	6·90	2·96	2·95		
			0·52	15·6	14·2	8·3	(4·1)	3·35	3·22	
				28·1	11·6	8·4	3·7	3·32		
				100·8	8·2	7·4	3·15	3·05		
			0·32	15·6	16·6	9·1	(4·2)	4·4	3·70	
				28·1	12·3	8·1	4·5	4·25		
				100·8	8·45	7·35	3·40	3·20		
		1·15	0·96	12·5	5·65	4·00	(3·46)	2·92	3·25	
				26·4	4·40	3·65	3·60	3·23		
				100·3	3·05	2·85	3·33	3·18		
			0·52	12·5	8·00	5·00	(3·35)	3·60	3·46	
				26·4	4·90	3·50	4·50	3·80		
				100·3	3·45	3·10	3·25	3·10		
	E_{II}	3·20	1·3	16·15	43	30	(0·96)	0·73	0·706	0·648[1]
				28·5	38	31	0·92	0·75		
				101	34	32	0·67	0·655		
			0·87	16·15	57	41	(0·725)	0·60	0·66	
				28·5	47	37·5	0·78	0·685		
				101	38	35·3	0·655	0·635		
			0·65	16·15	69·5	44·5	(0·735)	0·595	0·67	
				28·5	54	40	0·80	0·68		
				101	40	36	0·68	0·645		

[1] Unter Berücksichtigung der Werte in Tabelle 1.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Temp. (C)	Elektrode	$c_0' \cdot 10^2$	$\vartheta \cdot 10^2$	$c_0'' \cdot 10^5$	$J \cdot 10^6$	$J' \cdot 10^6$	$\frac{1}{Fq\sqrt{k_1 KD}} \cdot 10^{-3}$			
							ber. I	ber. II	Mittel	Generalmittel
				13·5	17·0	13·0	(1·44)	1·27		
			1·3	26·8	13·0	11·5	1·58	1·52	1·419	
				100·5	10·5	9·8	1·41	1·37		
				13·5	20·7	14·0	1·54	1·25		
		1·75	0·87	26·8	15·0	12·6	1·61	1·49	1·388	
				100·5	11·5	10·6	1·38	1·32		
				13·5	22·5	15·5	1·49	1·65		
			0·65	26·8	18·2	13·9	1·54	1·49	1·395	
				100·5	12·5	11·1	1·39	1·27		
				18·1	34·0	22·5	(1·91)	1·42		
			1·3	29·9	30·0	23·0	1·78	1·47	1·492	
				101·5	24·5	22·5	1·50	1·45		
				18·1	39·0	24·0	(2·10)	1·53		
0°	E_{II}	5·10	0·87	29·9	35·5	26·0	1·83	1·55	1·507	1·435
				101·5	27·0	24·2	1·49	1·42		
				18·1	50·0	26·5	2·03	1·50		
			0·65	29·9	43·0	29·5	1·73	1·50	1·493	
				101·5	29·0	24·5	1·55	1·40		
				18·7	44·0	31·5	(1·42)	1·14		
			1·3	30·5	38·0	30·2	1·47	1·27	1·365	
				101·7	29·0	26·7	1·45	1·40		
				18·7	57·3	39·5	(1·31)	1·10		
		6·15	0·87	30·5	44·5	34·0	1·51	1·33	1·441	
				101·7	30·5	27·5	1·57	1·50		
				18·7	73·5	48	(1·03)	1·03		
			0·65	30·5	53·5	38	1·30	1·30	1·42	
				101·7	33	28·4	1·59	1·59		

gibt sich, dass beide Berechnungen wenigstens für die an freien HCO_3-Ionen etwas reicheren Lösungen befriedigend übereinstimmen.

Bei der Bildung des Mittelwertes wurden den Einzelergebnissen für den Ausdruck $\frac{1}{Fq\sqrt{k_1 KD}}$, entsprechend der Grösse und Sicherheit der Berechnung, verschiedene Gewichte erteilt, und zwar erhielten (vgl. Tabelle 1)

die mit (*a*), (*a'*) und (*b*) bezeichneten Zahlen das Gewicht 0,
„ „ (*c*), (*b'*) „ „ „ „ 1,
„ „ (*d*), (*c'*) „ „ „ „ 2,
„ „ (*d'*) „ „ „ „ 4,

so dass die nach der zweiten Berechnungsart für die an $NaHCO_3$ konzentrierteste Lösung am meisten ins Gewicht fiel.

Aus den in Tabelle 2 angegebenen Generalmittelwerten erhält man nunmehr für die Geschwindigkeitskonstante folgende Werte:

$$18^\circ \left\{ \begin{array}{l} E_{I} : k_1 = 0{\cdot}0833 \\ E_{II} : k_1 = 0{\cdot}0970 \end{array} \right\} = \mathbf{0{\cdot}090} \text{ reziproke Sekunden,}$$

$$0^\circ \quad E_{II} : k_1 = \mathbf{0{\cdot}032} \text{ reziproke Sekunden.}$$

Bei der Berechnung des für 0° gültigen Wertes wurden folgende Daten benutzt: $K = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$ [1]), $D = 0{\cdot}555 \cdot 10^{-4}$.

Zum Schluss bedarf es noch einiger Worte wegen des Einflusses eventuell vorhandener HCO_3-Ionen, die bei den Berechnungen überhaupt nicht berücksichtigt wurden. In der Tat rechtfertigt sich dieses Vorgehen nachträglich, denn wären HCO_3-Ionen in merklicher Menge vorhanden, so würden sich dieselben vor allem in einer stärkeren Abhängigkeit der Grenzstromstärke gerade der an HCO_3-Ionen konzentriertesten Lösungen bemerkbar machen, als sie tatsächlich beobachtet wurde. Immerhin ist diese Aussage in Anbetracht der Unsicherheit der Messungen und Berechnungen nicht allzu scharf. Als oberen Grenzwert möchten wir nach unseren Versuchen für die Menge der möglicherweise im Gleichgewicht vorhandenen H_2CO_3-Molekeln 0·2% (bezogen auf die Gesamtmenge des gelösten CO_2) angeben; derselbe befindet sich mit den von Strohecker und Pusch für angenähert gesättigte CO_2-Lösungen mitgeteilten Zahlen (0·05 und 0·032%) zwar im Einklang, doch halten wir es für zweifelhaft, ob letztere Werte wirklich Vertrauen verdienen, und ob nicht die relativ gute Übereinstimmung unter ihnen auf einem Zufall beruht.

4. Die Zeitreaktion bei der Neutralisation wässeriger Kohlendioxydlösungen.

a) Allgemeines.

Eine langsame Zeitreaktion bei der Neutralisation wässeriger Kohlendioxydlösungen wird nur beobachtet, wenn sich als Endprodukt Bikarbonat bilden kann; arbeitet man mit einer solchen Laugenmenge, dass als Endprodukt nur Karbonat entsteht, so verläuft die Reaktion stets praktisch momentan. Hieraus folgt, dass die Reaktion

$$CO_2 + 2\,OH^- = CO_3^{--} + H_2O \qquad \text{(V)}$$

[1]) Dieser Wert wurde durch logarithmische Extrapolation der zwischen 18° und 30° angestellten sorgfältigen Messungen Wilkes [Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 365 (1921)] gewonnen. Strohecker (loc. cit., S. 39) gibt einen erheblich niedrigeren Wert an ($K = 2{\cdot}015 \cdot 10^{-7}$), der hiermit nicht gut übereinstimmt.

direkt und zwar praktisch unendlich rasch verläuft, ohne dass es einer vorhergehenden Hydratation der CO_2 bedarf[1]). Diese merkwürdige Tatsache, auf deren Bedeutung bereits Thiel und Strohecker hinwiesen, ist für die Auswertung auch derjenigen Versuche ausschlaggebend, bei denen sich als Endprodukt Bikarbonat bildet, denn es muss sich ja beim Zusammengeben der beiden Lösungen praktisch momentan die gesamte Lauge zu Karbonat umsetzen, bis auf den immerhin nicht ganz unbeträchtlichen Anteil, der hydrolytisch gespalten bleibt. Es spielt sich demnach bei der endgültigen Bikarbonatbildung der Bruttovorgang:

$$CO_2 + CO_3^{--} + H_2O = 2\,HCO_3^-$$

ab. Im einzelnen hat man sich den Verlauf des Prozesses in der Weise vorzustellen, dass sich zunächst aus dem noch vorhandenen Kohlendioxyd langsam nach Gleichung (II) H_2CO_3 bildet. Dieses wird sofort von den infolge der Hydrolyse vorhandenen OH-Ionen neutralisiert, so dass letztere verbraucht werden und zufolge der Reaktion:

$$CO_3^{--} + H_2O \rightarrow OH^- + HCO_3^- \qquad \text{(VI)}$$

aus dem Karbonat dauernd nachgeliefert werden müssen.

Die Zeitreaktion bei der Bikarbonatbildung ist demnach in der Tat bedingt durch die langsame Hydratation der H_2CO_3-Molekeln, vorausgesetzt, dass die Hydrolyse des Karbonations momentan erfolgt, was von vornherein als wahrscheinlich, immerhin aber nicht als völlig sicher anzusehen ist.

Ein unmittelbarer Beweis für die Richtigkeit der Auffassung, dass CO_2- und OH-Ionen primär stets entsprechend Gleichung (V) miteinander momentan bis zur Erreichung des Hydrolysengleichgewichtes der CO_3-Ionen reagieren, ist in der Tatsache zu erblicken, dass man genau die gleiche Zeitreaktion beobachtet, wenn man a Mole CO_2 mit b Molen $NaOH$ neutralisiert ($a > b$), das andere Mal, wenn man $a - b$ Mole CO_2 mit b Äquivalenten Na_2CO_3 zusammenbringt. (Vgl. hierzu die folgenden Abschnitte.)

b) Auswertung der kolorimetrischen Versuche Stroheckers.

Die Versuche von Strohecker wurden in der Weise angestellt, dass ermittelt wurde, in welcher Zeit nach Zusammengeben der Lösungen

[1]) Es liegt nahe zu vermuten, dass die eigentliche Reaktion bei der Karbonatbildung einfach in einer Anlagerung eines O^{--}-Ions an das CO_2-Molekel besteht; man gelangt auf diese Weise zwar zu einem bimolekularen Prozess (an Stelle eines trimolekularen), aber andererseits ist die Konzentration der O^{--}-Ionen zweifellos recht gering, so dass durch diese Annahme der Vorgang vom kinetischen Standpunkt kaum einleuchtender wird.

ein bestimmter Farbton geeigneter Indikatoren erreicht wurde; die verschiedenen Farbtöne wurden in der üblichen Weise durch die sogenannte Säurestufe charakterisiert. Für die Auswertung der Versuche sind indessen die Absolutwerte der angegebenen Säurestufen weniger geeignet, da die Indikatoren (mittels bekannter Puffergemische) bei 18° geeicht wurden, während die Neutralisationsversuche bei 4° vorgenommen wurden; indessen hat Strohecker noch einmal besonders die Abhängigkeit seiner Säurestufen von dem Mischungsverhältnis $\frac{1}{2}(Na_2CO_3)$ und $NaHCO_3$ ermittelt, so dass man rückwärts nach den Säurestufen, die in den einzelnen Zeitpunkten der Neutralisationsversuche beobachtet wurden, das Verhältnis des jeweils vorhandenen Na_2CO_3 zum $NaHCO_3$ angeben kann. Da ferner die Gesamtmenge des Na-Ions bzw. der Summe $\frac{1}{2}CO_3 + HCO_3$ von vornherein gegeben ist, kann man unmittelbar die in jedem Zeitpunkt vorhandene Konzentration der HCO_3-Ionen (c''_x) ermitteln. Da indessen nur die Hälfte des vorhandenen Bikarbonats direkt aus dem CO_2 gebildet ist, hat man für die zur Zeit t_x umgesetzte Menge Kohlendioxyd $c'_x = \frac{c''_x}{2}$ zu setzen. Es liegen somit alle Daten für die Auswertung der für den monomolekularen Vorgang (II) gültigen Formel:

$$k_1 = \frac{2.3}{t_x}\log^{10}\frac{c'_0}{c'_0 - c'_x} \tag{13}$$

vor, wenn c'_0 die Anfangskonzentration des CO_2 bedeutet (bei den Versuchen mit Lauge ist das primär gebildete Karbonat in Abzug gebracht). Das Ergebnis der Berechnung ist für diejenigen Versuche, bei denen noch nicht alles Na_2CO_3 aufgebraucht war, in nachfolgender Tabelle 3 wiedergegeben. Die für die Geschwindigkeitskonstante k_1 erhaltenen Werte streuen zwar von Versuch zu Versuch nicht unerheblich, doch stimmt der Mittelwert zufällig fast genau mit dem von uns nach der elektrochemischen Methode erhaltenen Wert überein, wenn man die bei 0° und 18° gefundenen Zahlen auf 4° logarithmisch intrapoliert ($k_1 = 0.040$).

Nach völligem Verbrauch des ursprünglich vorhandenen Karbonats, was etwa bei der Säurestufe 8 eintritt, sollte der Titer der Lösung infolge des Überschusses von Kohlendioxyd praktisch momentan schwach sauer werden, also etwa auf die Säurestufe 6.5 umspringen. In der Tat bemerkt Strohecker (S. 17), dass die Säurestufen 10 bis 8 weit langsamer durchlaufen werden als die Stufen 8 bis 7. Trotzdem er-

Tabelle 3.
Neue Auswertung einiger Versuche Stroheckers (4° C).

Ausgangslösung	Versuch Nr. nach Strohecker	$c'_0 \cdot 10^3$ (Mol/Liter)	t_x[1] (Sek.)	Säurestufe	$(c'_0 - c'_x) \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^2$ ber.	k_1 (Mittel)
$NaOH$	2	2·97	6·5	9·5	2·23	4·4	
$NaOH$	8	2·75	9·6	9·5	1·65	5·2	
KOH	24	2·50	29·6	8·0	0·84	3·8	
Na_2CO_3	44	4·25	8·9	9.5	3·18	3·2	
Na_2CO_3	45	4·25	11·1	8·5	2·73	3·9	0·0395
Na_2CO_3	48	4·28	12·8	9·5	2·68	3·7	
Na_2CO_3	49	4·24	18·9	8·5	1·95	4·1	
Na_2CO_3	52	8·56	3·9	9·5	7·49	3·3	
Na_2CO_3	53	8·51	4·9	8·5	7·05	3·85	

folgt der von Strohecker in Wirklichkeit beobachtete Umschlag ins saure Gebiet noch zu langsam[2]). Wendet man z. B. die voranstehende Formel für k_1 auf diejenigen Versuche an, bei denen die Zeit zur Erreichung der Säurestufe 7 angegeben ist, und setzt für diese c'_x einfach gleich der Gesamtmenge des ursprünglich vorhandenen Karbonats (bzw. der Hälfte der Lauge), so liegen die k_1 Werte zwischen 0·022 bis 0·032, sie sind also erheblich kleiner als bei den höheren Säurestufen. Auf Grund unserer eigenen, im folgenden mitgeteilten Versuche, bei denen die elektrische Leitfähigkeit der Lösung verfolgt wurde, ist die Ursache dieser Diskrepanz vermutlich darin zu suchen, dass die Lösungen Stroheckers beim Zusammengeben nicht intensiv genug miteinander vermischt waren, und dass noch kleine Inhomogenitäten in ihnen enthalten waren, die sich erst allmählich, vorwiegend durch Diffusion, ausglichen. Diese Inhomogenitäten mögen an sich sehr gering gewesen sein, da es aber letzten Endes auf die Reaktion der H- und OH-Ionen ankommt, die in dem fraglichen Gebiet beide in nur sehr geringer Menge anwesend sind und stets aus H_2CO_3 bzw. Na_2CO_3 nachgeliefert werden müssen, werden an die Homogenität der Lösung, um zu dem richtigen Reaktionsverlauf zu gelangen, besonders hohe Anforderungen gestellt.

Wäre die zunächst naheliegende Annahme eines langsamen Verlaufs der Reaktion (VI), der Hydratation des CO_3-Ions, zutreffend, so müsste, wie man sich leicht überzeugt, während des Reaktionsverlaufs bald eine Verarmung der Lösung an OH-Ionen eintreten, die Lösung

[1]) Von den von Strohecker angegebenen Zeiten ist 1 Sekunde als mutmassliche Mischungsdauer in Abzug gebracht worden.

[2]) Die Berücksichtigung der Gegenreaktion der Reaktion (II) ändert hieran nichts: Dieselbe macht sich erst geltend, wenn der Titer der Lösung bereits sauer geworden ist.

müsste also rascher sauer werden, als es nach dem einfachen, nur die Reaktion (II) berücksichtigenden Ansatz zu erwarten ist, d. h. die Werte von k_1 müssten (im Gegensatz zu dem Befund Stroheckers) im Laufe einer einzelnen Versuchsreihe zunehmen.

c) Verfolgung des Neutralisationsverlaufs durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Ähnlich wie bei Strohecker lassen sich auch die ersten, etwa 10 Sekunden nach der Vermischung von L. Pusch erhaltenen Punkte befriedigend mit unserer Grundannahme und den von uns gefundenen k_1-Werten in Einklang bringen. Dagegen ist der weitere Reaktionsverlauf nach L. Pusch viel zu langsam; bei den meisten Versuchen

Fig. 8. Versuch Nr. 1, Tabelle 4 (langsame Durchmischung).
——— berechnet, ×---×---× beobachtet.

hätte die Reaktion nach 20 Sekunden bereits völlig beendet sein müssen, während sie sich nach L. Pusch über Zeiten bis etwa 60 bis 120 Sekunden erstreckt. Es blieb daher nichts übrig, als die Versuche L. Puschs zu wiederholen, wozu sich die bereits oben (S. 368) beschriebene Anordnung ohne weiteres verwenden liess. Da zu vermuten war, dass die Versuche L. Puschs, ebenso wie die Stroheckers, in ihrem späteren Verlauf durch einen Sekundäreffekt, nämlich eine nicht völlig ausreichende Vermischung der Lösungen, entstellt seien, variierten wir die Intensität der Vermischung. Einmal wurde nur 3 Sekunden nach Zusammengiessen der Lösung relativ mässig gerührt, das andere Mal betrug die Rührdauer 5 Sekunden, und die Intensität der Rührung war so stark, als es die Festigkeit der Apparatur noch gerade zuliess. Die Ergebnisse einiger dieser Messungen sind zunächst auf Fig. 8 und 9 graphisch, ferner in der Tabelle 4 numerisch wiedergegeben. Zum Ver-

gleich ist (auf Fig. 10 und in Tabelle 5) ferner ein Versuch L. Puschs herangezogen, bei dem die Konzentration ähnlich gewählt war wie bei uns.

Die Auswertung der Versuche erfolgte in folgender Weise: Zunächst wurden (analog wie es Strohecker für die Eichung der Säurestufen

Fig. 9. Versuch Nr. 4, Tabelle 4 (rasche Durchmischung).
——— berechnet, ×---×---× beobachtet.

tat) eine Reihe bekannter Mischungen von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ hergestellt, deren elektrische Leitfähigkeit bei der Versuchstemperatur bestimmt und hiernach die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Mischungsverhältnis graphisch dargestellt. Aus den Anfangskonzentrationen der

Fig. 10. Versuch von L. Pusch, Tabelle 5.
——— berechnet, ×---×---× beobachtet.

CO_2 und Na_2CO_3 (bzw. $NaOH$) wurde nun für diejenigen Zeitpunkte, bei denen Messungen angestellt waren, mittels des von uns im Abschnitt 3 gefundenen Wertes für k_1 die zu erwartenden Konzentrationen des Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ nach Gleichung (13) berechnet; aus der erwähnten graphischen Darstellung wurde der entsprechende (theoretische) Leitfähigkeitswert entnommen, der nun mit dem tatsächlich beobachteten zu vergleichen war. Dabei sind der Einfachheit halber die End-

Tabelle 4.

Eigene Leitfähigkeitsversuche (Umsatz von Na_2CO_3 und CO_2 zu $NaHCO_3$) bei etwa 2° C.

Nr.	t_x Sek.	% CO_2 zu $NaHCO_3$ umgesetzt	$c'_{0\,CO_2}$ Mol/Liter $\cdot 10^2$	$c_{Na_2CO_3}$ Mol/Liter $\cdot 10^2$ Noch vorhanden	c''_{NaHCO_3} Mol/Liter $\cdot 10^2$ Gebildet	% $NaHCO_3$ Gebildet, bezogen auf die Endkonzentration	$\frac{\varkappa_{tx}}{\varkappa_{t\infty}}$ ber.	$\frac{\varkappa_{tx}}{\varkappa_{t\infty}}$ beob.	Rührung
1	0	0	1·324	0·833	—	—	—	—	
	8	23·5	—	0·522	0·622	37·4	110·1	110	
	13	36	—	0·356	0·954	57·2	106·8	106·6	
	20	49·3	—	0·180	1·306	78·3	103·3	105	
	25	57	—	0·078	1·510	90·6	101·4	103	
	60	63	—	—	1·666	100	100	101·4	
	120	—	—	—	—	—	—	100	
2	0	0	1·583	0·833	—	—	—	—	
	8	23·5	—	0·461	0·744	44·7	109	108·6	
	13	36	—	0·260	0·140	68·4	105	105·6	mässig
	20	49·3	—	0·052	1·562	93·7	101	104	
	30	52·5	—	—	1·666	100	100	102·3	
	40	—	—	—	—	—	—	101·2	
	60	—	—	—	—	—	—	100	
3	0	0	1·037	0·833	—	—	—	—	
	15	40·5	—	0·413	0·82	50·3	108	107	
	30	63·9	—	0·170	1·326	79·7	103·2	105	
	60	80·3	—	—	1·666	100	100	102·4	
	120	—	—	—	—	—	—	100·9	
	240	—	—	—	—	—	—	100	
4	0	0	1·285	0·714	—	—	—	—	
	10	28·9	—	0·343	0·742	52	107·9	107·9	
	16	42·5	—	0·167	1·094	76·5	103·9	104·2	
	40	55·5	—	—	1·428	100	100	100·8	
	60	—	—	—	—	—	—	100·4	
	120	—	—	—	—	—	—	100	
5	0	0	2·27	0·714	—	—	—	—	
	10	28·9	—	0·050	1·328	93	101	101·7	äusserst stark
	20	31·4	—	—	1·428	100	100	100	
	60	—	—	—	—	—	—	100	
	0	0	1·303	0·714	—	—	—	—	
	8	23·5	—	0·408	0·612	42·8	109·4	109·3	
6	15	40·5	—	0·186	1·056	74	104·2	104·5	
	20	49·3	—	0·071	1·286	90·2	101·5	102	
	35	54·7	—	—	1·428	100	100	100·8	
	50	—	—	—	—	—	—	100·2	
	120	—	—	—	—	—	—	100	

Tabelle 5.

L. Pusch, Dissertation, S. 22, Tabelle 4 (umgerechnet).
$c'_{CO_2} = 3{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, $c_{NaOH} = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter.

t_x Sekunden	$^0/_0$ CO_2 zu $NaHCO_3$ umgesetzt	c'_{0CO_2} Mol/Liter $\cdot 10^2$	$c_{Na_2CO_3}$ Mol/Liter $\cdot 10^2$ Noch vorhanden	c''_{NaHCO_3} Mol/Liter $\cdot 10^2$ Gebildet	$^0/_0$ $NaHCO_3$	$\frac{\varkappa_{tx}}{\varkappa_{t\infty}}$ ber.	$\frac{\varkappa_{tx}}{\varkappa_{t\infty}}$ beob.
0	0	2·5	1·25	—	—	—	—
10	28·9	—	0·525	1·45	58	106·7	106·1
20	49·3	—	0·015	2·47	98·9	100·2	104·9
30	50	—	—	2.50	100	100	103·9
40	—	—	—	—	—	—	103·2
50	—	—	—	—	—	—	102·4
60	—	—	—	—	—	—	102·0
70	—	—	—	—	—	—	101·6
100	—	—	—	—	—	—	100·9
120	—	—	—	—	—	—	100

werte der Leitfähigkeit nach Ablauf der Reaktion überall gleich 100 gesetzt, so dass die Reihe der Leitfähigkeitswerte unmittelbar die Grösse der prozentualen Änderungen erkennen lässt.

Man ersieht aus der Figur und den Tabellen, dass die Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Leitfähigkeit in der Tat um so besser wird, je intensiver die Rührung ist. Auch die von uns angewandte stärkste Rührung ist allerdings noch nicht immer völlig ausreichend, doch sind hier die auch gegen Schluss der Versuchsreihen übrigbleibenden Abweichungen nur noch sehr geringfügig, während sie bei unseren Versuchen mit langsamer Rührung immerhin noch recht merklich und bei L. Pusch sogar recht gross sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird versucht, die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds in wässeriger Lösung durch Verfolgung der elektrischen Leitfähigkeit unmittelbar nach der Verdünnung zu bestimmen; nach dem Verfahren gelingt es, qualitativ einen durch eine langsame Hydratation erklärbaren Effekt nachzuweisen, doch erhält man für den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante nur eine obere Grenze.

2. Eine bereits früher benützte elektrochemische Methode gestattet die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Hydratation relativ exakt zu ermitteln; es ergibt sich im Mittel für 18° der Wert $k_1 = 0{\cdot}09$, für 0° $k_1 = 0{\cdot}032$.

3. Die bei der Neutralisation wässerigen Kohlendioxyds zu beobachtenden Zeitphänomene beruhen darauf, dass die Lauge zunächst praktisch momentan zur Karbonatbildung verbraucht wird und dass letzteres sich dann allmählich mit dem überschüssigen Dioxyd zu Bikarbonat vereinigt. Hierbei spielt entsprechend einer Vermutung Thiels der langsame Verlauf der Hydratation des Kohlendioxyds die ausschlaggebende Rolle, so dass es möglich ist, den zeitlichen Verlauf der Neutralisation mit Hilfe der unter 2. angegebenen Geschwindigkeitskonstanten quantitativ zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist befriedigend, doch war bei einigen der bisher hierüber veröffentlichten Versuche die Bedingung einer wirklich vollkommenen Vermischung der Lösungen anscheinend nicht genügend erfüllt.

Nachtrag bei der Korrektur. Prof. Thiel-Marburg macht uns freundlichst darauf aufmerksam, dass sich in neuerer Zeit auch C. Faurholt (Kgl. Danske Vid. Selsk., Math.-fys. Medd., III Heft 20, 1921; sowie Studier over Kuldioxyd og Kulsyre usw., Dissertation Kopenhagen 1924) mit der Frage der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds beschäftigt hat.

Faurholt gelangte in beiden Arbeiten zu etwas voneinander abweichenden Ergebnissen, die insgesamt mit den unsrigen wenig befriedigend übereinstimmen. Da die von Faurholt angewandte Untersuchungsmethode stark von der unsrigen abweicht, lässt sich die Ursache der Diskrepanzen nicht ohne weiteres übersehen.

Über die Wirkung von Zwischenlösungen auf Diffusionsspannungen.

Von

C. Drucker.

(Nach Versuchen von F. Lang und R. Hüttner.)

(Eingegangen am 1. 1. 27.)

Verwendet man zur Verminderung von Diffusionsspannungen hochkonzentrierte Zwischenlösungen, so lässt sich bekanntlich die Berechnung nur näherungsweise ausführen, weil die einzusetzenden Ionenkonzentrationen und Beweglichkeiten sehr wenig sicher sind. Es empfiehlt sich daher, rein empirisch diesen Effekt zu untersuchen, und da dies bisher nur in geringem Umfange geschehen ist, so wurden die nachfolgenden Messungen ausgeführt, denen weitere folgen sollen.

Untersucht wurden hauptsächlich Kalomelelektroden mit Salzsäure bei 25° und als Zwischenelektrolyte zunächst KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3, Nitratgemische und Lithiumacetat. Die Nitrate hat bereits Cumming[1] studiert, seine Zahlen sind aber nicht fehlerfrei. Chlorkalium haben wir zu Vergleichszwecken noch einbezogen[2].

Die Messung erfolgte in der bekannten Poggendorff-Schaltung mit Kapillarelektrometer oder auch Spiegelgalvanometer. Alle Werte wurden wiederholt bestimmt und auch die Einstellungszeiten notiert. Diese schwankten zwischen einigen Minuten und 1 bis 2 Stunden, sie wurden erheblich verringert, wenn das Zwischengefäss nach Bjerrums Vorschlag mit Sand gefüllt war. Eine Verschiedenheit der Werte, wenn mit oder ohne Sand gearbeitet wurde, ergab sich nicht.

Die Gefässe — Halbelektroden mit Heberansatz und U-förmige Zwischengefässe — standen in einem mit Sand gefüllten Glase im Thermostaten. Wilde Ströme, die anfangs viel Störungen verursachten, wurden durch isolierte Aufstellung der gesamten Apparatur auf Paraffin und Glas ausgeschaltet, dagegen wurde vom Erden eines Messkreispols abgesehen, weil es sich als nachteilig erwies.

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 17 (1907).

[2] Alle bei 25° durchgeführten Messungen sind der Dissertation von F. Lang, Leipzig 1927, entnommen. Die anderen hat später Herr R. Hüttner zur Ergänzung ausgeführt.

Die Konzentrationen der Zwischenelektrolyte (M) sind unten angeführt. Die Kalium-Natrium-Nitrat-Gemische waren in den Verhältnissen von 90, 85 und 75 Molprozent KNO_3 abgewogen und durch eben zureichende Mengen von Wasser in Lösung gebracht worden („gesättigt“). Aus ihnen wurden durch Zusatz gleicher Wasservolumina „halbgesättigte“ Lösungen hergestellt. Die ersten enthielten im Liter 2·16, 1·80, 1·73 Mol KNO_3 und 0·24, 0·32, 0·58 Mol $NaNO_3$. Wir bezeichnen sie in den Tabellen mit „ges. 0·90“, „ges. 0·85“, „ges. 0·75“, die halbgesättigten entsprechend. Für Lithiumacetat ist 5·3 norm. die Sättigungskonzentration bei 25°, die Dichte beträgt 1·123.

Alle Lösungen wurden einzeln gegen die Kalomelelektrode mit 1 norm. KCl-Lösung gemessen, die Mittelwerte der gefundenen Spannungen in Millivolt bezeichnen wir mit π_1, π_2 usw.

Zunächst wurden folgende Ketten bei 25° gemessen:

1.	$+Hg$	$HgCl$, KCl 1·0	M	HCl, $HgCl$ 1·0	Hg	(π_1)
2.	$+Hg$	$HgCl$, KCl 1·0	M	HCl, $HgCl$ 0·1	Hg	(π_2)
3.	$+Hg$	$HgCl$, KCl 1·0	M	HCl, $HgCl$ 0·01	Hg	(π_3)

Tabelle 1.

M		π_1	π_2	π_3
KCl	3·5	+ 12·3	− 50·5	− 103·6
KCl	1·75	+ 22·9	− 46·5	− 102·2
KNO_3-NaNO_3 ges.	0·90	+ 24·8	− 48·0	− 109·0
KNO_3-NaNO_3 ges.	0·85	+ 24·4	− 48·4	− 109·4
KNO_3-NaNO_3 ges.	0·75	+ 22·7	− 48·0	− 111·0
KNO_3-NaNO_3 ½ ges.	0·90	+ 32·9	− 43·3	− 107·2
KNO_3-NaNO_3 ½ ges.	0·85	+ 34·3	− 42·5	− 111·0
KNO_3-NaNO_3 ½ ges.	0·75	+ 32·5	− 42·8	− 105·1
NH_4NO_3	1·0	+ 32·2	− 43·4	− 106·3
NH_4NO_3	4·0	+ 14·1	− 52·9	− 112·1
NH_4NO_3	8·0	+ 4·8	− 55·9	− 114·3
NH_4NO_3	11·2	− 1·0	− 57·5	− 115·2
$NaNO_3$	10·4	− 3·6	− 56·2	—
KNO_3	3·0	+ 24·9	− 48·1	—
Li-Acetat	1·0	+ 37·9	− 21·4	—
Li-Acetat	2·7	+ 33·0	− 19·2	—
Li-Acetat	5·3	+ 35·5	− 17·0	—

Bilden wir die Differenzen $\pi_1-\pi_2$ und $\pi_2-\pi_3$, so erhalten wir die Werte, welche bei direkter Kombination der Zwischenstörungen mit den beiden Säureelektroden gefunden werden müssten.

Tabelle 2.

M		$\pi_1-\pi_2$	$\pi_2-\pi_3$
KCl	3·5	+ 62·8	+ 53·1
KCl	1·75	+ 69·4	+ 55·7
KNO_3-NaNO_3 ges.	0·90	+ 72·8	+ 61·0
KNO_3-NaNO_3 ges.	0·85	+ 72·8	+ 61·0
KNO_3-NaNO_3 ges.	0·75	+ 70·7	+ 63·0
KNO_3-NaNO_3 ½ ges.	0·90	+ 76·7	+ 63·9
KNO_3-NaNO_3 ½ ges.	0·85	+ 76·8	+ 67·5
KNO_3-NaNO_3 ½ ges.	0·75	+ 75·6	+ 62·3
NH_4NO_3	1·0	+ 75·6	+ 62·9
NH_4NO_3	4·0	+ 67·0	+ 59·2
NH_4NO_3	8·0	+ 60·7	+ 58·4
NH_4NO_3	11·2	+ 56·5	+ 57·7
$NaNO_3$	10.4	+ 53·6	—
KNO_3	3·0	+ 73·0	—
Li-Acetat	1·0	+ 59·3	—
Li-Acetat	2·7	+ 52·2	—
Li-Acetat	5·3	+ 52·5	—

Die Differenzen in Tabelle 2 lassen erkennen, dass die Kalium-Natrium-Nitrat-Gemische bei Säurelösungen nur sehr unvollkommene Elimination bewirken; die übrig bleibenden Diffusionsspannungen sind selbst bei den „gesättigten" Gemischen, deren Konzentration etwas oberhalb 2 norm. liegt, noch grösser als bei dem „halbgesättigten" Chlorkalium (1·75 norm.). Ebenso ungünstig verhält sich das reine Kaliumnitrat (3 norm.).

Das Ammonnitrat wirkt, wie schon Cumming (loc. cit.) fand, in seinen höchsten Konzentrationen ungefähr wie Chlorkalium. Auffälligerweise erhält man aber mit Natriumnitrat einen sehr günstigen Effekt. Dieses Salz kann zwar in sehr hoher Konzentration verwendet werden, da aber in hoher Verdünnung seine Ionen verschieden schnell wandern (Überführungszahl $n_{Na} = 0·41$), so sollte diese Verschiedenheit, wenn sie auch in der 10fach normalen Lösung bestände, recht merklich zur Geltung kommen [2]). Davon ist aber nicht nur bei der in

[1]) Cumming (loc. cit.) hat statt unseres Wertes 73·0 in diesem Falle 68·3 gefunden.

[2]) Den zwischen 1·0 und 0·1 HCl noch verbleibenden Rest der Diffusionsspannung kann man für diesen Fall auf ungefähr 0·01 Volt schätzen.

Tabelle 2 verzeichneten Spannung der Salzsäurekonzentrationskette nichts zu erkennen, sondern auch die Kombinationen von 1·0 und von 0·1 *HCl* mit der Chlorkaliumelektrode zeigen nur sehr geringe Diffusionsspannungen an. Man wird also wohl schliessen müssen, dass die gesättigte Natriumnitratlösung gegen die 0·1 und sogar gegen die 1·0 norm. Salzsäure nur eine sehr kleine Diffusionsspannung hat, und danach ist wohl anzunehmen, dass in der gesättigten Lösung von $NaNO_3$ die Überführungszahl näher am Werte 0·5 liegt als in hochverdünnter Lösung [1]).

Dass diese günstige Eigenschaft des Natriumnitrats bisher nicht ausgenutzt worden ist, liegt wohl an einem Schreibfehler, den Cumming (loc. cit.) in seiner Mitteilung begangen zu haben scheint [2]). Dort wird nämlich die Differenz zwischen 1·0 und 0·1 *HCl* mit gesättigter Natriumnitratlösung zu 43·2 Millivolt angegeben, statt, wie nunmehr festgestellt ist, zu 53·6. Cummings Wert 57·0 für 8 norm. $NaNO_3$ ist dagegen richtig, denn er passt in die folgende kleine Serie, welche Herr Hüttner nachträglich bei 17° gemessen hat.

+*Hg*	*HgCl*, *HCl* 1·0	$NaNO_3$ 10·0	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	— 53
+*Hg*	*HgCl*, *HCl* 1·0	$NaNO_3$ 7·0	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	— 58
+*Hg*	*HgCl*, *HCl* 1·0	$NaNO_3$ 5·0	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	— 61

Herr Lang hat endlich bei 25° noch die nachfolgenden Zahlen festgestellt.

4.	+*Hg*	*HgCl*, *KCl* 0·01	*KCl* 3·5	*HCl*, *HgCl* 0·01	*Hg*	+ 1·5
	+*Hg*	*HgCl*, *KCl* 0·01	*KCl* 1·75	*HCl*, *HgCl* 0·01	*Hg*	+ 2·1
4a.	*Hg*	*HgCl*, *KCl* 0·01	*HCl*, *HgCl* 0·01	*Hg*		+24·3
5.	+*Hg*	*HgCl*, *NaCl* 0·1	*LiAc* 5·3	*NaCl*, *HgCl* 0·01	*Hg*	—50·5

[1]) Übrigens ist bei *KCl* das Gegenteil der Fall. In einer bald zu veröffentlichenden Untersuchung hat Herr K. Heuschmann gefunden, dass dieses Salz in dreifach normaler Lösung eine Überführungszahl von mindestens 0·57 hat.

[2]) Auf einen anderen Fehler in Cummings Untersuchung hat bereits Bjerrum [Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 289 (1911)] hingewiesen.

	+Hg	HgCl, NaCl	LiAc	NaCl, HgCl	Hg	
		0·1	2·7	0·01		−49·8

5a.	Hg	HgCl, NaCl	NaCl, HgCl	Hg	
		0·1	0·01		−43·1

Die Zahl 24·3 der Kette 4a ist kleiner als die bereits in der Literatur vorhandenen Werte. Mit Silberelektroden fanden G. N. Lewis, Brighton und Sebastian[1]) 27·2, McInnes und Yeh[2]) 25·7, Büchi[3]) 26 mit Kalomelelektroden (bei 18°). Nimmt man beide Elektrolyte als gleich dissoziiert an, so sollte 26·4 gefunden werden[4]). Ob unser Wert etwa durch die in der Literatur behauptete Unzuverlässigkeit der Kalomelelektrode bei hohen Verdünnungen fehlerhaft gemacht worden ist, lassen wir vorläufig dahingestellt.

Besonders möchten wir auf das Verhalten des Lithiumacetates, dessen Ionenbeweglichkeiten fast gleiche Grenzwerte haben[5]), gegen Salzsäure hinweisen. Hier muss sich eine Übergangsschicht ausbilden, die ausser dem Nichtelektrolyten Essigsäure nur Lithiumacetat mit Lithiumchlorid, dagegen keine freie Salzsäure enthält. Danach bestehen statt einer Diffusionsspannung zwei, eine zwischen Salzsäure und Lithiumchlorid von der gleichen Konzentration, die andere zwischen Acetat und einer verdünnteren Lithiumchloridlösung, da ja in der Übergangsschicht die Konzentration des Chlorids von der Salzsäure aus abnehmen wird. Mit Näherungsannahmen könnte diese zweite Spannung vielleicht berechnet werden, da sie aber klein ist[6]), so wird es vorläufig genügen, wenn wir die Chloridkonzentration in der Schicht gleich der der angrenzenden Salzsäurelösung setzen. Danach sollte die Kette

Hg	HgCl, HCl	LiAc	LiCl	HCl, HgCl	Hg
	c		c	c	

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2245 (1917).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2563 (1921).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 443 (1924).

[4]) Für beiderseits 0·1 norm. Lösung stimmen die Literaturwerte auch nicht genau überein. McInnes und Yeh (loc. cit.) finden 26·8 bei 25°, Fales und Vosburgh [Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1291 (1918)] 27·0 bei 25°, Sauer (Abh. Bunsenges., Heft 5) 28·6 bei 18°, Bjerrum (Abh. Bunsenges., Heft 8) 27·8 bei 25°. McInnes und Yeh haben bereits betont, dass *KCl* etwas kleinere Werte liefert als man erwarten sollte.

[5]) Das ähnliche Verhältnisse zeigende Natriumformiat soll noch untersucht werden.

[6]) Man findet nach bekannten Formeln etwa folgende Werte in Volt

LiCl | LiAc	LiCl | LiAc	LiCl | LiAc	LiCl | LiAc
1·0 | 5·3	0·1 | 5·3	0·01 | 5·3	0·001 | 5·3
← 0·004	← 0·000	0·002 →	0·003 →

die Gesamtspannung Null haben, und bei der Kette

Hg	*HgCl*, *HCl*	*LiAc*	*LiCl*	*HCl*, *HgCl*	*Hg*
	c_1		c_2	c_2	

nur die Differenz der Chlorid-Säure- und Chlorid-Acetatspannungen zu der Konzentrationsspannung hinzutreten, die einander fast völlig kompensieren.

Herr Hüttner hat deshalb bei etwa 17° auf etwa 1 Millivolt genau folgende Werte festgestellt.

6.	*Hg*	*HgCl*, *KCl* 1·0	*LiAc* ges.	*LiCl* 1·0	*HCl*, *HgCl* 1·0	*Hg*	+ 36
7.	*Hg*	*HgCl*, *KCl* 1·0	*LiAc* 1/2 ges.	*LiCl* 1·0	*HCl*, *HgCl* 1·0	*Hg*	+ 32
8.	*Hg*	*HgCl*, *KCl* 1·0	*LiAc* ges.	*LiCl* 0·1	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	− 16
9.	*Hg*	*HgCl*, *KCl* 1·0	*LiAc* 1/2 ges.	*LiCl* 0·1	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	− 18

Diese ergeben durch Kombination mit den entsprechenden Werten der Tabelle 1

Hg	*HgCl*, *HCl* 1·0	*LiAc* ges.	*LiCl* 1·0	*HCl*, *HgCl* 1·0	*Hg*	0
Hg	*HgCl*, *HCl* 1·0	*LiAc* 1/2 ges.	*LiCl* 1·0	*HCl*, *HgCl* 1·0	*Hg*	− 1
Hg	*HgCl*, *HCl* 0·1	*LiAc* ges.	*LiCl* 0·1	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	+ 1
Hg	*HgCl*, *HCl* 0·1	*LiAc* 1/2 ges.	*LiCl* 0·1	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	+ 1

Danach entspricht die Struktur der Übergangsschicht vom Acetat zur Säure sehr nahe der gemachten Annahme[1]).

Demgemäss sind auch die Differenzen $36 + 16 = 52$ der Ketten 6 und 8 und $32 + 18 = 50$ der Ketten 7 und 9 praktisch gleich den Werten 52·5 und 52·2 der in Tabelle 2 angeführten Unterschiede der Ketten ohne Chlorid und liegen der zu erwartenden reinen Konzentrationsspannung sehr nahe.

[1]) Der neuerdings mehrfach angewendete Strömungskontakt („flowing junction") könnte in diesem Falle möglicherweise einen merklich anderen Wert ergeben als die von uns benutzte ruhende Verbindung.

Weiterhin wurden noch folgende Ketten bei 17° gemessen.

10.	*Hg*	*HgCl*, *HCl* 1·0	*LiAc* ges.	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	— 53
11.	*Hg*	*HgCl*, *HCl* 1·0	*LiAc* ½ ges.	*HCl*, *HgCl* 0·1	*Hg*	— 49
12.	*Hg*	*HgCl*, *HCl* 0·1	*LiAc* ges.	*HCl*, *HgCl* 0·01	*Hg*	— 47
13.	*Hg*	*HgCl*, *HCl* 0·1	*LiAc* ½ ges.	*HCl*, *HgCl* 0·01	*Hg*	— 45

Nr. 10 gibt den soeben berechneten Wert und stimmt, ebenso wie 11., zu dem aus 6. und 8. bzw. aus 7. und 9. folgenden Werte.

10. und 12. sowie 11. und 13. liefern

Hg	*HgCl*, *HCl* 1·0	*LiAc* ges.	*HCl*, *HgCl* 0·01	*Hg*	—100
Hg	*HgCl*, *HCl* 1·0	*LiAc* ½ ges.	*HCl*, *HgCl* 0·01	*Hg*	— 94

Extrapolieren wir diese Werte analog dem von Bjerrum für *KCl* vorgeschlagenen Modus, so erhalten wir als reine Konzentrationsspannung zwischen 1·0 und 0·01 *HCl* 106 Millivolt, sehr nahe gleich dem Wert, den *KCl* laut Tabelle 1 ergibt.

Zusammenfassend darf man also wohl schliessen: Kaliumnitrat und dessen Gemische mit Natriumnitrat eignen sich nicht zur Elimination der Diffusionsspannungen von stark sauren Lösungen. Ausser den schon als brauchbar bekannten hochkonzentrierten Lösungen von Chlorkalium und Ammonnitrat erweisen sich als sehr gut wirksam gesättigte Lösungen von Natriumnitrat und von Lithiumacetat. Bei diesem erklärt sich die Wirkung durch die Annahme von zwei Übergängen, indem sich zwischen Säure und Acetat eine Schicht des aus beiden entstehenden Neutralsalzes einschiebt und dabei anscheinend auf beiden Seiten sich nahezu die gleiche relative Anordnung des Gefälles automatisch ausbildet, so dass trotz verschiedener absoluten Konzentrationen beider Seiten die Diffusionsspannungen einander sehr weit kompensieren können.

Leipzig, Dezember 1926.

Das elektrokinetische Potential der Metalle.

Von

Alfred Coehn und Otto Schafmeister.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 26.)

1. Von den thermodynamischen Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle zweier Phasen, d. h. denjenigen, welche in Kombinationen vom Typus galvanischer Elemente zur Messung gelangen, sind die zu unterscheiden, welche massgebend sind für die elektrokinetischen Erscheinungen, d. h. die Potentialdifferenzen, welche eine Relativbewegung zweier aneinander grenzender Phasen bewirken, oder welche durch Relativbewegung zweier angrenzender Phasen erzeugt werden. Die quantitativen Beziehungen der elektrokinetischen Erscheinungen sind eingehend studiert worden für den Fall der Relativbewegung fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten, wie sie sich in der Elektrophorese und in den Strömungsströmen in Glaskapillaren bietet. Andererseits hat Haber[1]) zeigen können, dass an Glasoberflächen auch thermodynamische Potentialdifferenzen messbar sind, indem Glas bei geeigneter Anordnung in Kombinationen vom Typus galvanischer Elemente eine Elektrode von konstantem Wasserstoff- und Sauerstoffdruck darstellt und demgemäss auf den Gehalt der angrenzenden Lösungen an Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen nach Massgabe der Nernstschen Formel anspricht.

Die so nach Haber gemessene Potentialdifferenz einer Glaswand gegen eine Lösung erlaubt aber keine Vorhersage über den Verlauf der elektrokinetischen Erscheinungen an ebendemselben Paar[2]). Die dafür massgebende Potentialdifferenz ist nicht nur zumeist der Grösse, sondern auch dem Vorzeichen nach von der ersten verschieden. Nachdem Borelius[3]) diesem Gegenstand eine eingehende Untersuchung gewidmet hatte, wurde der Unterschied zwischen der thermodynamischen — transversal gemessenen — Potentialdifferenz von der elektro-

[1]) F. Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 385 (1909).
[2]) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 568 (1910).
[3]) Ann. d. Physik **50**, 447 (1916).

kinetischen — tangential gemessenen — an Glas und Lösungen besonders evident gemacht durch Freundlich und Rona[1]). Sie zeigten, dass die im ersten Falle am Glas zur Messung gelangende eigentliche Phasengrenzkraft allein von dem Gehalt der Lösung an Wasserstoff- und Hydroxylionen abhängt, unbeeinflusst von der Anwesenheit anderer Ionen, während die im zweiten Falle zur Messung gelangende Potentialdifferenz zwischen einer dem Glas fest adhärierenden Flüssigkeitsschicht und der gegen diese Schicht verschiebbaren inneren Flüssigkeit von ganz anderen Faktoren abhängt, in erster Linie von der Oberflächenaktivität bzw. der Adsorbierbarkeit der in der Lösung vorhandenen Substanzen.

Nun hat man aber die elektrokinetischen Erscheinungen nicht nur an Dielektrika wie Glas beobachtet, sondern auch an festen Metallen. Insbesondere war das Auftreten von Strömungsströmen beim Hindurchfallen von Metallen, z. B. Silberpulver, durch Lösungen beobachtet worden, und es fanden sich Fälle, in denen die Richtung der auftretenden Potentialdifferenz sich durch Änderung der Ionenkonzentration umkehren liess[2]). Das aber legte den Gedanken nahe, die elektrokinetischen Erscheinungen zu einer wichtigen Entscheidung heranzuziehen.

Die Messung eines Einzelpotentialsprunges zwischen Metall und Lösung ist in einem galvanischen Element dann möglich, wenn die Gegenelektrode keine Potentialdifferenz gegen die Lösung aufweist — den absoluten Nullpunkt darstellt. Die Elektrokapillarkurve und die Tropfelektrode haben sich — bei Beachtung bestimmter, insbesondere durch F. Krüger[3]) klargestellter Bedingungen — als Mittel dazu gezeigt. Man glaubte nun als eine diesen beiden gleichberechtigte Methode die elektrokinetischen Erscheinungen benutzen zu dürfen, indem man durch Änderung der Konzentration diejenige aufsuchte, bei welcher Zeichenumkehr eintrat und indem man die dann gemessene Potentialdifferenz gegen eine Normalelektrode als deren Wert gegen den absoluten Nullpunkt ansprach.

Die Versuche aber erwiesen, dass die Zeichenumkehr der elektrokinetischen Erscheinungen bei einer ganz anderen Potentialdifferenz gegen die Normalelektrode geschah, also einen ganz anderen absoluten Nullpunkt lieferte, als zu dem die Kapillarkurve und die Tropfelektrode geführt hatten.

---

[1]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **20**, 397 (1920).

[2]) Freundlich und Mäkelt, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 161 (1909).

[3]) F. Krüger und Krumreich, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 617 (1913).

2. Eine weitere Unstimmigkeit auf diesem Gebiete liefert die Kolloidchemie, speziell die vieluntersuchte Elektrophorese kolloidaler Edelmetalle. Freundlich[1]) sagt darüber: „Schwer verständlich ist vorerst noch, dass die Teilchen der Edelmetalle, wie die des Kupfers, Silbers, Goldes usw., durchweg in reinem Wasser eine negativ geladene Wandschicht haben. Man hätte erwarten können, dass die geringe Lösungstension der Ionen dieser Metalle eine positive Aufladung der festen Wand der Teilchen bedingt.... Es ist allerdings vielleicht noch eine Frage, wieweit die Grenzfläche dieser Teilchen wirklich metallisch ist." Nun hat man aber z. B. für kolloidales Gold den Beweis führen können[2]), dass es oxydfrei und rein metallisch ist. Trotzdem ist es negativ geladen und nicht wie das kompakte Metall beim Eintauchen in dieselben Lösungen positiv.

Es liegt also nahe, anzunehmen, dass auch bei den Metallen das allein durch Lösungstension und Ionenkonzentration bestimmte thermodynamische Potential keinen Schluss zulässt auf das die elektrokinetischen Erscheinungen bestimmende Potential, weder auf dessen Grösse noch auch nur auf dessen Vorzeichen.

Die Schwierigkeit der experimentellen Untersuchung dieser Verschiedenheit der beiden Potentiale bei Metallen liegt umgekehrt wie bei den dielektrischen Stoffen. Bei diesen, etwa bei Glas, war das elektrokinetische Potential leicht messbar aus der Elektrophorese, sei es der Flüssigkeit in festen Kapillaren, sei es suspendierter Teilchen innerhalb der Flüssigkeit. Es bedurfte aber eines besonderen Kunstgriffs, den Haber kennen lehrte, um hier das thermodynamische Potential, die Grenzflächenkraft zu messen.

Umgekehrt ist bei Metallen das thermodynamische Potential bekannt bzw. leicht messbar, und es handelt sich hier darum, eine Versuchsanordnung zu finden, welche das elektrokinetische Potential unbeeinflusst vom thermodynamischen zu messen erlaubt. Mit anderen Worten: Es war eine Anordnung zu suchen, bei welcher z. B. kompaktes Gold von einwandfreier Oberfläche sich nicht wie sonst beim Eintauchen in eine Lösung gegen diese positiv geladen zeigt, sondern wie kolloidales Gold bei der Elektrophorese: gegen die Lösung negativ. Und auch die anderen Kennzeichen des elektrokinetischen Potentials mussten geprüft werden können. In erster Linie die Abhängigkeit des Potentials von der Anwesenheit fremder Ionen entgegengesetzten Vorzeichens nach Massgabe ihrer Wertigkeit.

[1]) Kapillarchemie 1922, S. 348.

[2]) P. A. Thiessen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **134**, 393 (1924).

3. Die in ihren wesentlichen Zügen wohl allgemein angenommene Vorstellung von der Beschaffenheit der elektrolytischen Doppelschicht hat O. Stern[1]) zu einer quantitativer Prüfung zugänglichen Theorie ausgestaltet.

Stern geht davon aus, dass die in die Flüssigkeit entfallende Belegung der Doppelschicht in zwei Schichten zerlegt zu denken ist: eine unimolekulare, dem festen Körper anliegende Adsorptionsschicht und einen diffusen, in die Flüssigkeit hineinreichenden Teil.

Eine ausführliche Darstellung der Theorie von O. Stern im Hinblick auf das hier behandelte Problem bringt die Dissertation von O. Schafmeister. Stern gelangt für das elektrokinetische Potential zu den drei Folgerungen:

a) Das elektrokinetische Potential, ζ, hat als Funktion der Konzentration Extremwerte (Maxima oder Minima).

b) Für eine bestimmte Konzentration („Umkehrkonzentration“) geht das elektrokinetische Potential durch den Nullpunkt. Mit wachsender Konzentration wechselt es also das Vorzeichen.

c) Das thermodynamische Potential, ε, kann gleiches, aber auch entgegengesetztes Vorzeichen haben, wie das elektrokinetische. Beide sind hinsichtlich des Vorzeichens und der absoluten Grösse voneinander unabhängig.

Diese Folgerungen der Sternschen Theorie haben sich für den Fall der Berührung eines Dielektrikums mit verschiedenen Lösungen bereits bewährt[2]). Die vorliegende Arbeit prüft die Gültigkeit der Theorie für die Berührung von Metallen mit Flüssigkeiten.

4. Nach zahlreichen Versuchen, eine Methode zu finden, welche erlaubt, das elektrokinetische Potential an Metallen unabhängig vom thermodynamischen zu messen, zeigte sich dazu ein Verfahren geeignet, das im Prinzip schon bei den oben erwähnten früheren Versuchen zur Auffindung des absoluten Nullpunktes[3]) und auch neuerdings wieder verwendet worden war[4]).

Ein dünner Metalldraht ist isoliert an einem Seidenfaden aufgehängt. Der Metalldraht taucht in die zu untersuchende Lösung ein. In diese Lösung sind zwei Elektroden eingebaut. Bei angelegter Spannung erfährt der Draht eine seitliche Ablenkung nach der Anode bzw.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 508 (1924).
[2]) H. Freundlich und Ettisch, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 76 (1925).
[3]) J. Billiter, Ann. d. Physik **11**, 902 (1903).
[4]) Kleemann und Fredrickson, Physik. Rev. **22**, 334 (1923).

Kathode, je nachdem er negativ oder positiv geladen ist. Die Grösse der Ablenkung ist ein Mass für die Grösse des ζ-Potentials. Auf diese Weise erhält man durch Änderung der Konzentration der Lösung die Abhängigkeit des ζ-Wertes von der Konzentration. Der Absolutwert des ζ-Potentials kann nicht festgestellt werden.

Das Beobachtungsgefäss (Fig. 1) war eine Glasküvette von der Grösse $10 \times 10 \times 6$ cm³ (6 cm Breite). Die Drähte waren an dem Seidenfaden (Dicke höchstens 0·01 mm) sorgfältig mit etwas Wachs oder durch eine Schlinge befestigt. Um bei der seitlichen Ablenkung die Hubarbeit möglichst klein zu machen, wurde der Seidenfaden entsprechend der Anordnung von Kleemann und Fredrickson ungefähr

Fig. 1.

2 m lang genommen. Im Laufe der Untersuchung zeigte sich jedoch dass die Länge erheblich, auf etwa 25 cm, verkürzt werden konnte, ohne die Messgenauigkeit herabzusetzen. Als Elektroden dienten zwei Platinplatten von 3×6 cm² Grösse. Die Platten wurden parallel zueinander in die Lösung gebracht und der Seidenfaden genau in die Mitte zwischen beide. Die Mittellage wurde bei den ersten Messungen mit einem Kathetometer gemessen, was später unterblieb, da eine schwache Unsymmetrie wenig Einfluss auf die Grösse des Ausschlages hatte. Die Einstellung geschah dann so, dass ein Kommutieren der Spannung nach beiden Seiten gleiche Ausschläge hervorrief. Die Elektroden konnten gleichmässig gegeneinander verschoben werden mit Hilfe einer dazu hergestellten mechanischen Verstellung (vgl. Fig. 1).

Eine Störung der Messung bildete die elektrolytische Gasblasenentwicklung, da die Gasblasen eine elektrische Ladung tragen[1]). Um die Ausbildung von Gasblasen zu vermeiden wurde die Richtung des Stromes nach jeder Ablesung durch einen Kommutator gewechselt und die Ablesezeit möglichst herabgesetzt. Bei höheren Konzentrationen wurde mit geringerer Spannung gearbeitet als bei kleineren. Der Ausschlag wurde dann korrigiert.

Zur Vermeidung von Luftströmungen war das Beobachtungsgefäss in einen leicht auseinanderzunehmenden Glaskasten eingebaut. Der Seidenfaden, der aus dem Glaskasten durch eine Öffnung herausragte, hing in einer geerdeten Metallröhre, um zugleich auch elektrostatische Messfehler zu vermeiden.

Zur Vermeidung der Erwärmung des Elektrolyten war das Beobachtungsgefäss von einem zweiten Glaskasten umgeben mit planparallelen Wänden, der mit Wasser gefüllt wurde. Das Wasser wurde nach jeder Versuchsreihe abgehebert und gewechselt. (In Fig. 1 nicht gezeichnet.)

Fig. 2.

Die Schaltung ist aus Fig. 2 zu erkennen.

Die Messungen bei den niedrigen Konzentrationen geschahen mit einer Spannung von 440 Volt, um den Vorteil möglichst grosser Ablenkung, also auch möglichst grosser Ablesegenauigkeit, zu haben. Bei höheren Konzentrationen 10^{-4} bis 10^{-3} norm. wurde die Spannung auf 220 Volt bzw. 110 Volt herabgesetzt. Der Ausschlag wurde dann auf 440 Volt bezogen. Der prozentuale Fehler bei den niedrigen Konzentrationen ist daher geringer als bei den höheren. Die Ablenkung wurde durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer gemessen. Es wurden je fünf oder zehn Messungen nach beiden Seiten genommen und daraus das Mittel gebildet.

5. Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden zunächst Messungen an Dielektrika vorgenommen, an denen man schon ζ-c-Kurven aufgenommen hat. So haben Kruyt[2]) und Freundlich[3])

---

[1]) Coehn und Mozer, Ann. d. Physik **43**, 1048 (1913); Taggart, Phil. Mag. **27**, 297 (1914); Coehn und Neumann, Zeitschr. f. Physik **20**, 54 (1923).

[2]) Kolloidzeitschr. **22**, 81 (1918).

[3]) H. Freundlich und P. Rona, loc. cit.

Glas, Ellis und Powis[1]) Öl in Berührung mit Chloridlösung gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen mussten also bestätigt werden. Als Dielektrika haben wir benutzt Glas, Siegellack, Kolophonium, Schwefel und Quarz.

Die Dicke der verwendeten Fäden betrug ungefähr 0·3 mm. Der Quarzfaden war 0·01 mm dick. Der Quarz- und Glasfaden wurde zunächst mit Alkohol und Äther gereinigt und dann längere Zeit mit doppeltdestilliertem Wasser bespült. Die anderen Dielektrika wurden nur mit doppeltdestilliertem Wasser abgespült. Als Lösungen (hergestellt mit doppeltdestilliertem Wasser) wurden Chloridlösungen benutzt. Es wurde in ein-, zwei- und dreiwertigen Chloriden gemessen, um zugleich auch den Einfluss der Wertigkeit festzustellen; in der Sternschen Theorie wird nur der Fall eines einwertigen Ions behandelt. Powis, der Chloridlösungen verwandte, hatte bei der Elektrophorese von Öltröpfchen folgendes Resultat gefunden:

a) Die ζ-c-Kurven haben Maxima und Minima und Nullstellen.

b) Mit steigender Wertigkeit erfolgt die Umladung des Dielektrikums bei kleineren Konzentrationen.

Es seien die Kurven von Powis angegeben (Fig. 3).

Fig. 3.

Man sieht, dass in dem gemessenen Konzentrationsintervall beim KCl und $BaCl_2$ noch keine Umladung erfolgt. Beim $AlCl_3$ und $ThCl_4$ erfolgt die Umladung, und zwar beim $ThCl_4$ schon bei niedrigerer Konzentration als beim $AlCl_3$.

Einen den Kurven von Powis völlig analogen Verlauf zeigen die von uns an den Dielektrika Glas, Quarz, Kolophonium und Siegellack erhaltenen ζ-c-Kurven, für die die Zahlenunterlagen in der Dissertation enthalten sind. Für diese (Fig. 4) und sämtliche nachfolgenden Kurven ist die Einheit auf der die Konzentrationen angebenden Abszissenachse 10^{-3} äquivalent normal.

Man erkennt, dass der Verlauf der ζ-c-Kurven an den unter-

[1]) F. Powis, Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 91 (1915).

Eine Störung der Messung bildete die elektrolytische Gasblasenentwicklung, da die Gasblasen eine elektrische Ladung tragen[1]). Um die Ausbildung von Gasblasen zu vermeiden wurde die Richtung des Stromes nach jeder Ablesung durch einen Kommutator gewechselt und die Ablesezeit möglichst herabgesetzt. Bei höheren Konzentrationen wurde mit geringerer Spannung gearbeitet als bei kleineren. Der Ausschlag wurde dann korrigiert.

Zur Vermeidung von Luftströmungen war das Beobachtungsgefäss in einen leicht auseinanderzunehmenden Glaskasten eingebaut. Der Seidenfaden, der aus dem Glaskasten durch eine Öffnung herausragte, hing in einer geerdeten Metallröhre, um zugleich auch elektrostatische Messfehler zu vermeiden.

Zur Vermeidung der Erwärmung des Elektrolyten war das Beobachtungsgefäss von einem zweiten Glaskasten umgeben mit planparallelen Wänden, der mit Wasser gefüllt wurde. Das Wasser wurde nach jeder Versuchsreihe abgehebert und gewechselt. (In Fig. 1 nicht gezeichnet.)

Fig. 2.

Die Schaltung ist aus Fig. 2 zu erkennen.

Die Messungen bei den niedrigen Konzentrationen geschahen mit einer Spannung von 440 Volt, um den Vorteil möglichst grosser Ablenkung, also auch möglichst grosser Ablesegenauigkeit, zu haben. Bei höheren Konzentrationen 10^{-4} bis 10^{-3} norm. wurde die Spannung auf 220 Volt bzw. 110 Volt herabgesetzt. Der Ausschlag wurde dann auf 440 Volt bezogen. Der prozentuale Fehler bei den niedrigen Konzentrationen ist daher geringer als bei den höheren. Die Ablenkung wurde durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer gemessen. Es wurden je fünf oder zehn Messungen nach beiden Seiten genommen und daraus das Mittel gebildet.

5. Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden zunächst Messungen an Dielektrika vorgenommen, an denen man schon ζ-c-Kurven aufgenommen hat. So haben Kruyt[2]) und Freundlich[3])

[1]) Coehn und Mozer, Ann. d. Physik **43**, 1048 (1913); Taggart, Phil. Mag. **27**, 297 (1914); Coehn und Neumann, Zeitschr. f. Physik **20**, 54 (1923).

[2]) Kolloidzeitschr. **22**, 81 (1918).

[3]) H. Freundlich und P. Rona, loc. cit.

Glas, **Ellis** und **Powis**[1]) Öl in Berührung mit Chloridlösung gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen mussten also bestätigt werden. Als Dielektrika haben wir benutzt Glas, Siegellack, Kolophonium, Schwefel und Quarz.

Die Dicke der verwendeten Fäden betrug ungefähr 0·3 mm. Der Quarzfaden war 0·01 mm dick. Der Quarz- und Glasfaden wurde zunächst mit Alkohol und Äther gereinigt und dann längere Zeit mit doppeltdestilliertem Wasser bespült. Die anderen Dielektrika wurden nur mit doppeltdestilliertem Wasser abgespült. Als Lösungen (hergestellt mit doppeltdestilliertem Wasser) wurden Chloridlösungen benutzt. Es wurde in ein-, zwei- und dreiwertigen Chloriden gemessen, um zugleich auch den Einfluss der Wertigkeit festzustellen; in der **Stern**schen Theorie wird nur der Fall eines einwertigen Ions behandelt. **Powis**, der Chloridlösungen verwandte, hatte bei der Elektrophorese von Öltröpfchen folgendes Resultat gefunden:

a) Die ζ-c-Kurven haben Maxima und Minima und Nullstellen.

b) Mit steigender Wertigkeit erfolgt die Umladung des Dielektrikums bei kleineren Konzentrationen.

Es seien die Kurven von **Powis** angegeben (Fig. 3).

Fig. 3.

Man sieht, dass in dem gemessenen Konzentrationsintervall beim KCl und $BaCl_2$ noch keine Umladung erfolgt. Beim $AlCl_3$ und $ThCl_4$ erfolgt die Umladung, und zwar beim $ThCl_4$ schon bei niedrigerer Konzentration als beim $AlCl_3$.

Einen den Kurven von **Powis** völlig analogen Verlauf zeigen die von uns an den Dielektrika Glas, Quarz, Kolophonium und Siegellack erhaltenen ζ-c-Kurven, für die die Zahlenunterlagen in der Dissertation enthalten sind. Für diese (Fig. 4) und sämtliche nachfolgenden Kurven ist die Einheit auf der die Konzentrationen angebenden Abszissenachse 10^{-3} äquivalent normal.

Man erkennt, dass der Verlauf der ζ-c-Kurven an den unter-

---

[1]) F. **Powis**, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 91 (1915).

suchten Dielektrika denselben Charakter hat wie er von Powis an Öltröpfchen gefunden wurde:

a) Die Extremwerte sind vorhanden.

b) Die Umkehrkonzentration nimmt mit steigender Wertigkeit ab.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass mit steigender Wertigkeit eine Verschiebung des Extremwertes nach niedrigen Konzentrationen stattfindet, was auch die Kurven von Powis zeigen.

6. Diese Versuche beweisen also die Brauchbarkeit der Methode, und es wurden daher die Messungen an Metallen vorgenommen. Es wurden benutzt: *Au*, *Ag*, *Pt*, *W*, *Mo*, *Ni*, *Fe*, *Zn*, *Sn*, *Al*, *Bi*, *Pb*, *Cu*, *Cd* (die Drähte sind zum Teil von Hartmann und Braun, zum Teil von Heräus bezogen).

Au, *Ag*, *Pt*, *Ni*, *Al*, *Cu*, *W* hatten eine Dicke von 0·02 mm; die anderen sind erheblich dicker, bis 0·3 mm. Die leichtschmelzbaren Metalle wurden in flüssigem Zustande in Glaskapillaren hochgesogen und die Kapillaren nach dem Erstarren des Metalles zerstört.

Fig. 4.

Eine der ersten Vorbedingungen war die Reinheit der Oberfläche der Metalle. Die Metalle *Au*, *Ag*, *Pt*, *Ni*, *Fe*, *Cu*, *Al*, *W* wurden im H_2-Strom elektrisch geglüht. Die unedlen Metalle *Pb*, *Zn*, *Sn*, *Bi*, *Cd* konnten nur mechanisch gereinigt werden, indem man die Oberfläche abkratzte, was man mit einiger Vorsicht machen konnte.

Zunächst wurde der Sinn der Aufladung in reinem Wasser gemessen. Es ergab sich folgendes Resultat.

Metall	Ladung	Metall	Ladung
Au	—	*Sn*	∓
Ag	—	*Cd*	∓
Pt	—	*Cu*	∓
Mo	—	*Ni*	∓
W	—	*Bi*	∓
Pb	+	*Fe*	∓
Zn	+	*Al*	∓

Bei einem grossen Teil der Metalle schwankt also der Ladungssinn sehr stark, was wohl von der leichteren Verunreinigung der Oberflächen durch Oxyde herrührt. Beim *Fe* und *Cu* scheint das besonders deutlich: frisch gereinigte Oberflächen haben meistens negative Ladung, deutlich mit Oxyden überzogene dagegen positive (siehe unten ζ-c-Kurve des *Cu*). Die Metalle mit dem schwankenden Ladungssinn scheiden für die Messung aus.

7. Es wurden zunächst die negativ geladenen Metalle *Pt*, *Ag*, *Au*, *Mo*, *W* gegen Chloridlösungen gemessen. Als Beispiel für die Zahlenreihen (siehe die Dissertation) sei die am Platin erhaltene angeführt:

Pt.

KCl		$CaCl_2$		$AlCl_3$	
Konzentration normal	Ausschlag	Konzentration normal	Ausschlag	Konzentration normal	Ausschlag
0	— 0·59	0	— 0·74	0	— 0·89
$1 \cdot 10^{-5}$	— 0·40	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	— 0·45	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	— 0·72
$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	— 0·35	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$	— 0·16	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	— 0·13
$1 \cdot 10^{-3}$	+ 0·14	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$	— 0·42	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	+ 0·77
$3 \cdot 10^{-3}$	+ 0·17	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	+ 0·28	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	+ 0·60

Die Ergebnisse sind aus den Diagrammen Fig. 5 ersichtlich.

Alle Kurven zeigen deutlich das Hauptmerkmal des elektrokinetischen Potentials: die mit der Wertigkeit der in Lösung befindlichen fremden Ionen steigende Beeinflussung. Bei *Pt*, *Ag*, *Au* zeigt sich das in der mit steigender Wertigkeit abnehmenden Umkehrkonzentration. Die von der Theorie geforderten Extremwerte (Maxima und Minima) treten für $AlCl_3$ bei *Mo* und *W* deutlich auf. In anderen Fällen liegen sie vermutlich bei niedrigeren als den unter-

Fig. 5.

Fig. 6.

suchten Konzentrationen. Bei den später untersuchten positiven Metallen ist auch bei Konzentrationen von 10^{-7} bis 10^{-6} norm. gemessen worden und die Extremwerte sind gefunden.

8. Von **Coehn** und **Mozer**[1]) wurde bei Gasblasen ein besonders

[1]) Loc. cit., S. 6.

starker Umladeeffekt durch H-Ionen beobachtet[1]), während von Coehn und Raydt[2]) beim Glas durch H-Ionen keine Umladung erreicht wurde. Bei den Metallen wurde durch H_2SO_4 eine Umladung erzielt, wie aus den Diagrammen Fig. 6 ersichtlich ist. Freundlich und Mäkelt (vgl. S. 402) hatten an dem von ihnen untersuchten Silber in Schwefelsäure keine Umladung erreicht.

Die Säuremessungen zeigen sehr deutlich mit Ausnahme des Pt die von Stern geforderten Extremwerte. Die H-Ionenwirkung ist dagegen nicht so überraschend stark wie bei den Untersuchungen über Gasblasen.

Bei den Dielektrika Quarz, Glas, Kolophonium in Schwefelsäure konnte innerhalb der benutzten Konzentrationen keine Umkehr erzielt werden (Fig. 7). Dies steht in bester Übereinstimmung mit Messungen über Elektrophorese von Raydt[2]) und Kruyt[3]) am Glas.

Fig. 7.

Fig 8.

9. Für die Messungen an den gegen Wasser eindeutig positiv geladenen Metallen Pb und Zn wurden als Lösungen benutzt KCl, $K_3Fe(CN)_6$, also ein ein- und dreiwertiges Anion. Das Ergebnis zeigen die Diagramme Fig. 8.

[1]) Siehe die Deutung des Effekts durch Lenard, Ann. d. Physik **47**, 463 (1915).

[2]) Coehn und Raydt, Ann. d. Physik **30**, 777 (1909).

[3]) Kruyt, Kolloidzeitschr. **22**, 81 (1918).

Auch hier tritt also

a) der Einfluss der Wertigkeit deutlich hervor und

b) sind die Folgerungen aus der Theorie von Stern bestätigt.

Am *Cu* und am *Cd* gelang es noch, eine Kurve mit $K_3Fe(CN)_6$ aufzunehmen (Fig. 9). Der *Cu*-Draht war dabei deutlich oxydiert.

Die Extremwerte sind also auch hier vorhanden.

10. Nachdem im Vorhergehenden gezeigt werden konnte, dass die an dielektrischen Stoffen gefundenen, der Sternschen Theorie entsprechenden Gesetzmässigkeiten des elektrokinetischen Potentials auch an Metallen vorhanden sind, galt es nachzuweisen, dass das elektrokinetische Potential der Metalle von dem gleichzeitig auftretenden thermodynamischen unabhängig ist, dass insbesondere das thermodynamische eine ganz andere Konzentrationsabhängigkeit zeigt und der Wertigkeitseinfluss ein anderer ist.

Fig. 9.

Ein definiertes Potential, das sich der Nernstschen Formel entsprechend mit der Konzentration ändert, ist nur zu erwarten, wenn die Metalle in Lösungen ihrer Ionen eintauchen und Auflösung und Abscheidung des Metalls reversibel erfolgen. Die Anwesenheit fremder Ionen ist ohne Einfluss, soweit sie nicht die Konzentration der Metallionen durch Komplexbildung ändert. Edelmetalle wie *Pt* gegenüber Lösungen, in denen sie praktisch unlöslich sind, funktionieren je nach ihrer Gasbeladung als O_2- bzw. H_2-Elektrode. Die Potentiale der Metalle gegen Lösungen, die nur fremde Ionen enthalten, sind also von vornherein nicht definiert; sie zeigen aber in der Mehrzahl der Fälle bestimmte, reproduzierbare Werte, und wir können diesen Werten mit Hilfe der Nernstschen Formel entnehmen, wie gross die Konzentration der Metallionen ist, die sich beim Eintauchen des Metalls in die ursprünglich ionenfremde Lösung (unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft) unmittelbar an der Metalloberfläche herstellt.

Konzentration und Natur der Lösung wurden hier wie im ersten

Abschnitt geändert und gezeigt, dass die Änderung des Potentials insbesondere nicht von der Wertigkeit der in Lösung befindlichen fremden Ionen bestimmt wird. Das zu untersuchende Metall taucht in die Lösung bestimmter Konzentration, die über ein mit gesättigter *KCl*-Lösung gefülltes Zwischengefäss durch eine $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektrode geerdet ist. Die Messung geschah so, dass man zunächst die Metalle gegen reines Wasser mass und dann gegen Lösungen steigender Konzentration. Die Lösungen waren wie bei den elektrokinetischen Versuchen mit doppeltdestilliertem Wasser hergestellt, später mit Kahlbaumschem Leitfähigkeitswasser. Als Elektroden dienten *Ag*-, *Au*- und *Pt*-Bleche; die *W*- und *Mo*-Elektroden waren Drähte. Es wurden die den elektrokinetischen Versuchen entsprechenden Metalle und Lösungen verwandt, also *Ag*, *Au*, *Pt*, *W*, *Mo* in Chloridlösung (KCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$) und in H_2SO_4; *Pb*, *Zn* in KCl, $K_3Fe(CN)_6$.

Die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration konnte gut reproduziert werden. Für den Vergleich der ε- und ζ-Kurven sind die ε-Werte auf absolute Potentiale umgerechnet worden, indem für den Potentialsprung der zur Messung verwendeten 0·1 norm. Kalomelelektrode der aus der Kapillarkurve entnommene Wert von 0·61 Volt angenommen wurde, wobei dem Quecksilber das positive Vorzeichen zukommt. Der am Quadrantelektrometer abgelesene Wert für die Kette

Metall | Lösung | *KCl* ges. | 0·1 norm. *KCl* ges. mit *HgCl* | *Hg*

bei geerdetem *Hg* ergibt also — da die Diffusionspotentiale durch die gesättigte *KCl*-Lösung ausgeschaltet sind — nach Subtraktion von $-0·61$ Volt den wirklichen Potentialsprung Metall | Lösung.

Als Beispiel für die erhaltenen (in der Dissertation ausführlich wiedergegebenen) Zahlenreihen sei wieder — wie oben S. 409 — die Messung am Platin angeführt:

Pt

KCl		$CaCl_2$		$AlCl_3$	
Konzentration normal	Volt	Konzentration normal	Volt	Konzentration normal	Volt
0	+ 0·765	0	+ 0·744	$5 \cdot 10^{-6}$	+ 0·750
$1 \cdot 10^{-6}$	+ 0·730	$2 \cdot 10^{-5}$	+ 0·706	$5 \cdot 10^{-5}$	+ 0·736
$2·3 \cdot 10^{-5}$	+ 0·713	$2 \cdot 10^{-4}$	+ 0·684	$2·5 \cdot 10^{-4}$	+ 0·717
$1·4 \cdot 10^{-4}$	+ 0·703	$2 \cdot 10^{-3}$	+ 0·676	$1·3 \cdot 10^{-3}$	+ 0·720
$2·1 \cdot 10^{-3}$	+ 0·691	$5·6 \cdot 10^{-3}$	+ 0·675	$5·6 \cdot 10^{-3}$	+ 0·725
$1·3 \cdot 10^{-2}$	+ 0·668				

Die gesamten Ergebnisse dieser Reihe enthalten die Diagramme Fig. 10 (S. 414).

Fig. 10a.

Fig. 10b.

11.
dynamis
im eine
reines

so ergib
zu erör
dungssi
wenn d
herange
sind vo
Die gen
sind erl
Der
ζ-Poten
gebnisre
untersu
S. 410,
den Dia
De
a)
Konzen
b)
Elektro
$AlCl_3$-
zwische
der We
des hö
c)
nicht a
Au

11. Stellen wir für den Vergleich der kinetischen und der thermodynamischen Potentiale zunächst nur die Vorzeichen zusammen, welche im einen und im anderen Falle die verschiedenen Metalle gegen reines Wasser zeigen:

	Thermo-dynamisches Potential	Elektro-kinetisches Potential
Ag	+	–
Au	+	–
Pt	+	–
Mo	+	–
W	+	–
Zn	–	+
Pb	–	+

so ergibt sich ein sogar gegensätzliches Verhalten. Es wird noch näher zu erörtern sein, welches der Grund für diese Umkehrung des Ladungssinnes ist. Auch bezüglich der Grösse der Aufladung findet man, wenn die an kolloidalen Metallen gemessenen ζ-Werte zum Vergleich herangezogen werden, ein völlig verschiedenes Verhalten. Die ζ-Werte sind von der Grössenordnung einiger 10 Millivolt (0·030 bis 0·050 Volt). Die gemessenen thermodynamischen Potentiale (mit Ausnahme des *Pb*) sind erheblich grösser, ungefähr 0·5 Volt.

Der grosse Unterschied endlich des Elektrolyteinflusses beim ε- bzw. ζ-Potential tritt deutlich aus der graphischen Darstellung beider Ergebnisreihen hervor. Die Änderung des ζ-Potentials innerhalb des untersuchten Konzentrationsintervalls betrug, wie die Diagramme Fig. 5, S. 410, zeigen, bis 200 %; die Änderung des ε-Potentials beträgt nach den Diagrammen Fig. 10 höchstens 20 bis 30 %.

Der Vergleich der ε- und der ζ-Kurven zeigt weiter:

a) das thermodynamische Potential hat innerhalb der benutzten Konzentrationsintervalle keine Umkehr der Potentialdifferenz;

b) die Wertigkeit ist nicht massgebend für den Einfluss fremder Elektrolyte, z. B. liegt beim *Pt* und *Au* die KCl-Kurve zwischen der $AlCl_3$- und der $CaCl_2$-Kurve, beim *Ag* und *Mo* dagegen die $AlCl_3$- zwischen der KCl- und $CaCl_2$-Kurve. Eine Ordnung in Reihenfolge der Wertigkeit liegt allein beim *W* vor. Eine besonders starke Wirkung des höherwertigen $AlCl_3$ ist jedoch auch hier nicht zu erkennen;

c) Extremwerte treten bei den thermodynamischen Potentialkurven nicht auf.

Aus den Messungen folgt ausserdem, dass man bei der Unter-

suchung der Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Konzentration die Konzentrationsänderung nicht wie bei den ε-Potentialen statt durch Verdünnung durch Ausfällung bzw. Komplexbildung vornehmen darf, indem der zur Ausfällung bzw. Komplexbildung verwendete Zusatz selbst eine viel grössere Änderung des ζ-Potentials bewirken kann als die aus der Änderung der ursprünglichen Ionenkonzentration sich ergebende. Denn das ζ-Potential spricht nicht, wie das ε-Potential, nur auf die dem Elektrodenmetall artgleichen Ionen an, sondern auch auf artfremde. In den oben zitierten Versuchen von Billiter zur Festlegung des absoluten Nullpunktes, die vor Klarstellung dieser Verhältnisse ausgeführt worden sind, ist das nicht beachtet.

12. Man bedient sich zur anschaulichen Darstellung der Beziehungen zwischen dem thermodynamischen und dem elektrokinetischen Potential nach v. Smoluchowski des Schemas der Fig. 11.

Fig. 11.

Das Potential fällt von dem Werte ε in der Metallwand (schraffiert angedeutet) zu dem Werte im Innern der Lösung, den wir Null setzen wollen, stetig ab. Von dem Verlauf dieses Abfalls unabhängig ergibt die Messung gegen eine andere Elektrode im Innern der Lösung das thermodynamische Potential ε als die wahre Phasengrenzkraft zwischen Metall und Lösung. Messen wir aber durch tangentiales Verschieben der Flüssigkeit gegen das Metall das elektrokinetische Potential, so macht sich geltend, dass eine Flüssigkeitsschicht, es wird eine unimolekulare angenommen, unverschieblich an der Wand haften bleibt und nur gegen diese die Verschiebung des Flüssigkeitsinnern erfolgt. Als elektrokinetisches Potential gelangt also nicht wieder die Phasengrenzkraft ε zur Messung, sondern ζ, diejenige zwischen der festhaftenden und der beweglichen Flüssigkeit. Die Versuche an Wänden aus Nichtmetallen und nun auch an Metallen haben gelehrt, dass der Potentialverlauf dabei nicht nur, wie in der Kurve 1 angedeutet ist, stattfinden kann, sondern auch wie in der Kurve 2. Der physikalische Grund dafür liegt in der verschieden starken Adsorbierbarkeit beider Ionen in der Grenzschicht zwischen ruhender und bewegter Flüssigkeit. Die Sternsche Theorie bestimmt aus den Adsorptionspotentialen, d. h. den Arbeiten, die notwendig sind, um 1 Mol Kation bzw. Anion in die Grenzschicht zu befördern, die dort vorhandene Anzahl negativer und positiver Ionen. Vgl. darüber die Arbeit von O. Stern und die Dissertation von O. Schafmeister.

Die Frage nach dem wahren Verlauf des Potentials als Funktion des Abstandes von der Wand lässt sich jetzt für die untersuchten Metalle beantworten, wenn man an der Sternschen Annahme festhält, dass die Dicke δ der haftenden Schicht sich mit der Konzentration nicht ändert. Wir können dann den Verlauf des Potentials bei den verschiedenen Konzentrationen in seinen Grundzügen für alle untersuchten Stoffe und Lösungen angeben. Es sei als Beispiel *Ag* in $AlCl_3$ (Fig. 12) und *Mo* in $CaCl_2$ (Fig. 13) herausgegriffen.

Fig. 12 (*Ag*).

Kurve 1 gilt für reines Wasser.
Kurve 2 für $0{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$ norm. $AlCl_3$,
Kurve 3 für $0{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ norm. $AlCl_3$,
Kurve 4 für $1 \cdot 10^{-3}$ norm. $AlCl_3$.

Fig. 13 (*Mo*).

Kurve 1 für reines Wasser,
Kurve 2 für $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ norm. $CaCl_2$,
Kurve 3 für $3 \cdot 10^{-4}$ norm. $CaCl_2$,
Kurve 4 für $0{\cdot}9 \cdot 10^{-1}$ norm. $CaCl_2$.

Die Bezeichnungen in den Fig. 12 und 13 sind dieselben wie in der Fig. 11.

Im Abstand Null sind die ε-Werte in einem beliebigen Massstabe aufgetragen, im Abstand δ von der Wand die ζ-Werte ebenfalls in beliebigem Massstabe. Man kann an der Figur also das Verhalten sowohl des ε- als des ζ-Potentials ablesen. Beim *Ag* nimmt mit steigender $AlCl_3$-Konzentration ε ab. Beim *Mo* in $CaCl_2$ nimmt ε mit steigender Konzentration zu. In beiden Fällen nimmt der ζ-Wert von

negativem zu positivem Wert zu. Beim ε-Potential dagegen ist beide Male keine Andeutung einer Umkehr vorhanden.

Dass sich eine Möglichkeit gezeigt hat, den Potentialverlauf als Funktion des Abstandes für eine ganze Reihe von Metallen in verschiedenen Lösungen anzugeben, dürfte zu weiteren theoretischen Betrachtungen Anlass bieten.

13. Die Bedeutung der Untersuchung für die Kolloidchemie besteht darin, dass der Widerspruch zwischen dem Ladungssinn von Metallen beim Eintauchen in Wasser und wässerigen Lösungen ihrer einfachen Salze und dem Ladungssinn, den sie in kolloidaler Zerteilung bei der Elektrophorese aufweisen, fortfällt durch die Erkenntnis, dass man verschiedene Dinge misst; im ersten Falle das thermodynamische Potential, die Phasengrenzkraft, im zweiten Falle das elektrokinetische Potential. Der Beweis dafür ist dadurch erbracht, dass es bei Anwendung einer geeigneten Untersuchungsmethode gelingt, auch an den kompakten Metallen denselben Ladungssinn wie bei den kolloidalen Metallen und auch die gleiche Art der Beeinflussung durch Elektrolytzusätze zu erhalten. So hatte Galecki[1]) die elektrische Wanderung von Goldkolloiden, Burton[2]) solche von Cu-Sol untersucht. Beide Male wird bei Zusatz von Elektrolyten eine Verminderung der Aufladung erreicht; beim Au durch Zusatz von Chloriden, z. B. $CaCl_2$ und $LiCl$, beim Cu durch KCl, K_2SO_4, $K_3Fe(CN)_6$. Au wird durch Chloride sogar umgeladen, ebenso das Cu durch $K_3Fe(CN)_6$, nicht aber durch KCl und K_2SO_4. Ähnliche Resultate erhielten Whitney und Blake[3]). Die sämtlichen Ergebnisse stehen im Einklang mit unseren Beobachtungen am kompakten Metall.

Zusammenfassung.

1. Die für die elektrokinetischen Erscheinungen (Elektrophorese und Strömungsströme) massgebenden Potentiale lassen sich auch an kompakten Metallen, unabhängig von den thermodynamischen, die elektrolytischen Erscheinungen bestimmenden Potentialen messen.

2. Die Brauchbarkeit der zur Untersuchung des elektrokinetischen Potentials benutzten Methode wird erwiesen, indem die Aufladung fester Dielektrika in verschiedenen Lösungen geprüft wird, wobei die für diesen Fall bereits festgestellten Gesetzmässigkeiten wiedergefunden werden.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 196 (1912).

[2]) Phil. Mag. **11**, 440 (1906).

[3]) Amer. Chem. Soc. **26**, 1399 (1904).

3. Die an Metallen gefundenen elektrokinetischen Potentiale (positive wie negative) lassen sich ebenso wie die an Dielektrika gefundenen durch Elektrolyte umladen. Die dazu erforderliche Umkehrkonzentration ist, wie bei den Dielektrika, um so geringer, je höher die Wertigkeit des umladenden Ions ist.

4. Die Kurven, die die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration wiedergeben, zeigen den aus der Theorie von O. Stern abzuleitenden Verlauf.

5. Die in der Anordnung galvanischer Elemente gemessenen Potentiale derselben Metalle gegen dieselben Lösungen wie vorher sind von den elektrokinetischen Potentialen nach Grösse, Vorzeichen und Konzentrationsabhängigkeit verschieden.

Die Durchführung der Versuche war durch eine von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gewährte Beihilfe ermöglicht.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physikalische Chemie.
Januar 1926.

Beiträge zur Theorie der konzentrierten Lösungen.

(Mitteilung III.)

Von

E. Wilke und **W. Martin.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 27.)

Kürzlich[1]) hat der eine von uns (W.) eine Theorie der hochkonzentrierten Lösungen entwickelt, in welcher angenommen wird, dass sich die Ionen der Salzsäure von einer bestimmten Konzentration an zu stossen beginnen, und dass dieselben beim Übergang in noch höhere Konzentrationen zusammengedrückt werden; dabei ändern sie ihr Volumen quantenhaft. Für die Verteilung derselben wird angenommen, dass sie sich im Sinne der grössten Raumausnützung, also ebenso wie in einem raumzentrierten Würfel, anzuordnen suchen. Den dort angestellten Berechnungen werden die experimentellen Befunde, welche Kieninger[2]) an Chlorelektroden erhalten hat, gegenübergestellt und in bestem Einklang damit befunden. Die Messungen an Chlorelektroden haben ergeben, dass von der Konzentration von etwa 0·8 normal ab aufwärts der osmotische Druck der Chlorionen viel stärker zunimmt, als es die Gasgesetze erwarten lassen. Diese Zunahme wurde durch die oben erwähnte quantenhafte Volumenänderung des Chlorions erklärt. Um diese Theorie weiter zu prüfen wurden Messungen an Bromelektroden angestellt, deren Ergebnis im folgenden mitgeteilt wird.

Messungen an Bromwasserstofflösungen.

Die Beladung der Elektroden mit Chlor macht keine Schwierigkeiten, da beim Partialdruck des Chlors von 760 mm Quecksilber sich nur relativ wenig Chlor in der Säure löst; so ist es leicht möglich beide Messelektroden gleichmässig zu beladen. Bei den Versuchen mit Brom macht es einige Schwierigkeit die Beladungen ganz gleichmässig zu gestalten, denn es ist nicht statthaft eine mit flüssigem Brom im Gleichgewicht stehende Säure zu benutzen, da sich in diesem Fall dreimal

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 401 (1926).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 215 (1925).

soviel und mehr Mole Brom, als Bromwasserstoffmole vorhanden sind, lösen. So ist man gezwungen einen Umweg zu machen: Man muss das Verteilungsgleichgewicht des Broms zwischen den verschiedenen Säuren und einem zweiten Lösungsmittel bestimmen und dann jene Konzentrationen des Broms in den beiden gegenüberstehenden Säuren wählen, welche beide mit einer bestimmten Konzentration des Broms in diesem zweiten Lösungsmittel im Gleichgewicht stehen würden.

Zu diesem Zweck verwendeten wir Tetrachlorkohlenstoff als Vergleichslösungsmittel. Die Konzentrationen des Broms wurden titrimetrisch festgestellt.

Die Verteilungskoeffizienten des Broms zwischen dem Tetrachlorkohlenstoff und den verschiedenen konzentrierten Säuren sind etwas von der Temperatur abhängig. So war es denn auch notwendig bei konstanter Temperatur zu arbeiten; wenn auch die Konzentrationen und dementsprechend die Beladungen der Elektroden mit dem Logarithmus in Rechnung gehen, waren die geringen Abweichungen im Werte der elektromotorischen Kraft der Konzentrationsketten doch fühlbar. Wurde aber die Temperatur im Raum auf ein Grad konstant erhalten, dann waren die Werte der Verteilungskoeffizienten sowohl als auch die entsprechenden Werte der elektromotorischen Kraft sehr gut reproduzierbar. Gemessen wurden Ketten vom Typ

$$Br_2 \mid 0{\cdot}1\ HBr \mid 3\,n\ KCl \mid n\ HBr \mid Br_2.$$

Tabelle 1. Bromwasserstoff.

n	$K = \frac{[Br]_{\text{Säure}}}{[Br]_{CCl_4}}$	$[Br]_{\text{Säure}}$	$\frac{K}{10n} = \alpha$	EMK Millivolt	Gitterpotentialdifferenzen Millivolt	Konstruktionspunkte Millivolt
0·1	0·1020	0·0102	0·102	—	0	0
0·6	0·427	0·0427	0·0711	48·9	5·7	54·6
1·0	0·704	0·0704	0·0704	66·9	8·2	75·1
1·5	1·089	0·1089	0·0725	82·6	10·5	93·1
2·0	1·455	0·1455	0·0727	97·6	12·2	109·8
2·8	2·126	0·2126	0·0761	119·8	14·0	133·8
3·0	2·259	0·2259	0·0753	125·5	14·9	140·4
3·5	2·73	0·273	0·0780	139·4	16·1	155·5
4·0	3·02	0·302	0·0755	153·4	17·2	170·6
4·65	3·59	0·359	0·0773	166·6	18·1	184·7
5	3·81	0·381	0·0761	178·7	19·1	197·8
5·5	4·14	0·414	0·0753	191·5	19·9	211·4
6·0	4·35	0·435	0·0726	204·2	20·7	224·9
6·5	4·59	0·459	0·0708	216·9	21·4	238·3
7·0	4·65	0·465	0·0665	229·3	22·1	251·4
7·5	4·75	0·475	0·0634	242·7	22·8	265·5
8·0	4·77	0·477	0·0596	252·6	23·5	276·1
8·66	4·725	0·4725	0·0544	268·7	24·1	292·8

In der Tabelle 1 sind die Resultate der Messungen wiedergegeben; darin sind in der ersten Kolumne die Normalitäten (n) der Säure, in der zweiten die Verteilungskoeffizienten, K des Broms zwischen der Säure und dem Tetrachlorkohlenstoff angeführt. In der dritten Kolumne befinden sich die Bromkonzentrationen in Normalitäten, in der vierten das Verhältnis zwischen dem Verteilungskoeffizienten des Brom und der Konzentration der Säure, in der fünften die elektromotorischen Kräfte der Ketten mit Bromelektroden, welche durch Kombination der verschiedenen Säuren mit den $\frac{n}{10}$ HBr-Bromelektroden hergestellt wurden, in der sechsten die zugehörigen Gitterpotentialdifferenzen, in der siebenten die Summe der beiden letzteren.

Trägt man diese elektrischen Kräfte als Ordinaten in ein Koordinatensystem mit logarithmischer Teilung der Abszissen, also auf den Abszissen die Logarithmen der Konzentrationen ein, dann findet man, dass ganz ähnlich wie bei den Chlorelektroden die elektromotorischen Kräfte abnorm hoch sind. Die Kurve weist vier scharf ausgeprägte Knicke auf; die zwischen den Knicken liegenden Kurvenstücke sind gerade Linien.

In der Fig. 1 ist wieder wie in der ersten Mitteilung[1]), die Gerade AB die Darstellung der Nernstschen Beziehung:

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{0.1}{n}.$$

Die Gerade CD ist die Konstruktionslinie für die bei den Chlorketten erhaltenen Resultate; sie entsteht durch Addition der Gitterpotentialdifferenzen zu den Messwerten; sie ist hier nur zum Vergleich nochmals wiedergegeben. Die kleinen Kreise sind die Messwerte an den Bromketten, die darüberliegenden schwarzen Punkte sind wiederum entstanden durch Addition der Gitterpotentialdifferenzen zu den Messwerten.

Die vier Knicke stehen nun wiederum an vorausrechenbaren Stellen. Während das Chlorion sich nur bis zum vierten Quantenkreis ausdehnen kann geht das Bromion bis in den sechsten Quantenkreis.

Bei der Salzsäure wurden zwei Arten von raumzentrierten Würfeln beobachtet und zwar Wasserstoff vierquantig, Chlor vierquantig. $(H)_4(Cl)_4$ und Wasserstoff dreiquantig, Chlor dreiquantig. $(H)_3(Cl)_3$ entsprechend den Normalitäten 0·885 und fünffach normal.

In der Bromwasserstoffsäure erweitert sich das Bromion bis zum

[1]) Loc. cit.

Fig. 1.

sechsten Quantenkreis. Kombiniert mit dem vierten Quantenkreis des Wasserstoffs[1]) ergibt sich die halbe Diagonale des Elementarwürfels:

$$(Br)_6 = 5{\cdot}41 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$(H_2)_4 = 8{\cdot}51 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$13{\cdot}92 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \text{halbe Diagonale.}$$

Daraus ergibt sich die Kantenlänge des raumzentrierten Elementarwürfels:

$$a = \frac{13{\cdot}92 \cdot 2}{\sqrt{3}} = 16{\cdot}1 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Dies entspricht der Konzentration 0·398 normal. Bei dieser Konzentration muss die Kurve der elektromotorischen Kraft der Bromkette den ersten Knick aufweisen (siehe Fig. 1, *I*).

Bei zunehmender Konzentration müssen die Ionen ihr Volumen verkleinern. Sie gehen in diesem Falle beide in den nächst niederen Quantenkreis über und bilden einen Elementarwürfel, dessen halbe Diagonale gleich der Summe der Radien, des fünfquantigen Bromions und des dreiquantigen Wasserstoffions ist.

$$(Br)_5 = 3{\cdot}76 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$(H_3)_3 = 4{\cdot}78 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$8{\cdot}54 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \text{halbe Diagonale.}$$

Daraus ergibt sich wieder die Kantenlänge des Elementarwürfels:

$$a = \frac{8{\cdot}54 \cdot 2}{\sqrt{3}} = 9{\cdot}85 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Dies entspricht der Konzentration 1·72 normal. An dieser Stelle muss die Kurve der Brompotentiale den zweiten Knick aufweisen. Wie der Fig. 1, *II* zu entnehmen ist, tritt in der Tat bei dieser Konzentration der zweite Knick auf. Beim Übergang zur nächsten Stufe entsteht die Kombination $(Br)_4 \,.\, (H)_3$:

$$(Br)_4 = 2{\cdot}41 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$(H_3)_3 = 4{\cdot}78 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$7{\cdot}19 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \text{halbe Diagonale.}$$

Daraus ergibt sich:

$$a = \frac{7{\cdot}19 \cdot 2}{\sqrt{3}} = 8{\cdot}31 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

entsprechend der Konzentration 2·89 normal. An dieser Stelle hat die Kurve den dritten Knick (siehe Fig. 1, *III*).

[1]) In der letzten Mitteilung wurde für die Ionen der Salzsäure angenommen, dass sich beide im selben Quantenzustand befinden müssten.

Als letzte Stufe findet man beim Bromwasserstoff die Kombination $(Br)_3(H)_3$:

$$\begin{aligned} (Br)_3 &= 1{\cdot}55 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \\ (H_3)_3 &= 4{\cdot}78 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \\ \hline & \ \ 6{\cdot}13 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} = \text{halbe Diagonale.} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich wiederum $a = 7{\cdot}08 \cdot 10^{-8}$ cm Kantenlänge, entsprechend der Konzentration 4·66 normal. Ebenfalls genau an dieser Stelle zeigt die Kurve noch einen Knick (siehe Fig. 1, *IV*).

Tabelle 2. Würfelkombinationen.

			$(Br)_2$		$(Br)_3$		$(Br)_4$		$(Br)_5$		$(Br)_6$	
		$r_{Br'}$	0·602		1·35		2·41		3·76		5·42	
	$r_{H^\cdot}$		a	n	a	n	a	n	a	n	a	n
$(H)_2$	2·13	rz	3·16	52·7	4·02	25·5	5·23	11·6	6·82	5·24	8·73	2·47
		fz	5·46	40·5	6·96	[illegible]	9·08	8·88	11·78	4·05	15·10	1·92
	$\frac{a}{r_{Br'}} = k$		5·25		2·98		2·17		1·81		1·61	
$(H)_3$	4·78	rz	6·23	6·82	7·08	**4·66**	8·31	**2·89**	9·88	**1·72**	11·8	1·00
		fz	10·76	5·31	12·26	3·58	14·38	2·24	17·08	1·33	20·40	0·783
	$\frac{a}{r_{Br'}} = k$		10·3		5·25		3·45		2·63		2·18	
$(H)_4$	8·51	rz	10·5	1·42	11·39	1·13	12·62	0·825	14·17	0·588	16·1	**0·397**
		fz	18·22	1·09	19·72	0·865	20·84	0·635	24·54	0·446	27·86	0·309
	$\frac{a}{r_{Br'}} = k$		17·4		8·43		5·25		3·77		2·97	
$(H)_5$	13·3	rz	16·07	0·398	16·93	0·344	18·16	0·279	19·7	0·217	21·6	0·162
		fz	27·80	0·308	29·30	0·263	31·42	0·212	34·12	0·166	37·44	0·126
	$\frac{a}{r_{Br'}} = k$		26·7		12·5		7·53		5·25		3·99	

(Br) = Quantenzustand des Bromions, v = Quantenzahl, $(H)_m$ = Quantenzustand des Wasserstoffions, $r_{Br'}$ = Radius des Bromions, $r_{H^\cdot}$ = Radius des Wasserstoffions, rz = raumzentrierter Würfel, fz = flächenzentrierter Würfel, a = Kantenlänge des Elementarwürfels.

Die aus den Radienänderungen des Bromions resultierenden Änderungen der potentiellen Energie desselben, lassen sich wiederum aus der bekannten Gleichung berechnen:

$$(A)_m^n = \frac{Z_{\text{eff.}}\, e^2}{2\, D_{H_2O}} \cdot N \cdot 2{\cdot}388 \cdot 10^{-11} \cdot \int\limits_m^n \frac{dr}{r^2} = 2{\cdot}03 \cdot 10^{-8} \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n}\right) Z_{\text{eff.}}\ \text{kg cal.},$$

für $Z_{\text{eff.}}$ ist hier zu setzen:

$$Z_{\text{eff.}} = \frac{a_0\, 4^2}{r_4} = \frac{0{\cdot}532 \cdot 16}{2{\cdot}41} = 3{\cdot}53\ ^{1)}.$$

Für die Bestimmung der Lage der Knickpunkte ist der absolute Wert der elektromotorischen Kraft der Konzentrationskette nicht erforderlich. Es ist dafür unwesentlich, ob an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten Diffusionspotentiale auftreten oder nicht.

Für den Vergleich der berechneten Potentialdifferenzen mit den gefundenen ist es aber dringend erforderlich diese unkontrollierbaren Grössen zu eliminieren. Das Zwischenschalten von Chlorkaliumlösungen ist bei den hohen Konzentrationen nicht immer ein ausreichendes Mittel um das Potential an den Berührungsstellen zweier Flüssigkeiten experimentell auszuschalten. Bei den Konzentrationsketten mit Salzsäuren führt dies zwar zu einigermassen richtigen Werten, bei Bromwasserstoff und Jodwasserstoff genügt dieses Verfahren nicht, denn hier treten neben dem Diffusionspotential im alten Sinne noch andere elektromotorische Kräfte auf, die sich je nach der Konzentration einmal zu dem eigentlichen Wert der Konzentrationskette addieren, das anderemal von demselben subtrahieren können.

Diese Unsicherheit kann man leicht eliminieren indem man beide Ketten, die Wasserstoffkette und die Halogenkette, misst und dabei von der Betrachtung ausgeht, dass alle Potentiale, die sich von der Wasserstoffkette subtrahieren, sich zu der Halogenkette addieren, da der Strom ja in der einen Kette in entgegengesetzter Richtung fliesst als in der anderen. Nimmt man also als Vergleichswert oder besser gesagt als Nullordinate nicht die gerade Linie der Nernstschen Isotherme, sondern die mit dem verkehrten Vorzeichen versehene Kurve der um das Gitterpotential korrigierten Wasserstoffkette, dann ist zunächst jede fremde elektromotorische Kraft, welche nicht an den Elektroden auftritt, eliminiert.

Nun bleibt nur noch die alte wohlberechtigte Sorge wegen der Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes für die Ionen in Lösungen zu untersuchen[2]). Dazu dienen die drei Gleichungen (a), (b), (c) der

[1]) Der für r_4 gebrauchte Wert des Radius des Bromions 2·41, ist, wie seinerseit jener des Chlors, den Bornschen Berechnungen entnommen. Siehe Born, Zeitschr. f. Physik **1**, 45 (1920).

[2]) Über die Schwierigkeiten bezüglich der Einführung der Dielektrizitätskonstante des Wassers wird demnächst genaueres berichtet werden.

vorigen Abhandlung[1]) (S. 408—409) und Tabelle 2 (S. 410). Daraus lässt sich entnehmen, dass bei einem Verhältnis der Kantenlänge des Elementarwürfels zum Radius des Halogenions $\frac{a}{r} = k = 3{\cdot}3$ die Abweichung vom Coulombschen Gesetz für die Anziehung des Wasserstoffions etwa 1 % beträgt und für den Wert $\frac{a}{r} = k = 3{\cdot}8$, die Abstossung der Halogenionen denselben Betrag erreicht. Je kleiner dieses Verhältnis wird, desto stärker ist die Abweichung vom Coulombschen Gesetz. Die abnorme Abstossung der Halogenionen tritt etwas zeitiger auf als die Anziehung ungleichnamiger Ionen.

Nun sind aber, wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, die beiden Kombinationen $(Br)_5(H)_3$ und $(Br)_4(H)_3$ bereits von diesen Abweichungen betroffen. Doch sind dieselben im elektrischen Potential noch kaum merkbar.

Aus der eben angeführten Gleichung ergeben sich für die drei Quantenübergänge

$$(Br)_6 \rightarrow (Br)_5 = 25{\cdot}3 \text{ Millivolt,}$$
$$(Br)_5 \rightarrow (Br)_4 = 46{\cdot}4 \quad \text{„}$$
$$(Br)_4 \rightarrow (Br)_3 = 101{\cdot}5 \quad \text{„}$$

Beim Vergleich mit den experimentellen Werten ergibt sich, dass hier der erste Quantensprung $(Br)_6 \rightarrow (Br)_5$ mit dem berechneten übereinstimmt, während die beiden folgenden Quantensprünge nur mit den halben berechneten Energien in Erscheinung treten[2]). In der Kurve sind die Messungen mit Wasserstoffelektroden an den Bromwasserstoffsäuren als kleine Kreise eingetragen, die darüber liegenden Punkte sind wiederum durch Addition der Gitterpotentiale erhalten worden. Addiert man nun zu dem Wert der Brompotentiale alle Differenzen zwischen der Wasserstoffkurve und der Normalisotherme, welche oberhalb der letzteren liegen und subtrahiert alle zugehörigen Werte, welche unterhalb liegen, dann bekommt man genau die oben berechneten Potentialdifferenzen zwischen den Konzentrationen, bei welchen alle vorhandenen Bromionen im gleichen Quantenkreis stehen, also zwischen den Knickpunkten. Dies ist am besten aus den Figuren zu entnehmen. Die gemessene elektromotorische Kraft beim Knick II $(Br)_5(H)_3$ liegt um 29 Millivolt höher als die Normalisotherme, während

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 401 (1926).

[2]) Hier sei bereits kurz mitgeteilt, dass bei der entsprechenden Jodpotentialkurve die vollen berechneten Energien auftreten, wie dies beim Chlor auch der Fall war.

die Berechnung 25·3 Millivolt ergibt, dafür liegt eben die Wasserstoffkurve um 4 Millivolt unter der Normalisotherme, subtrahiert man diese letztere Differenz von 29 Millivolt, so erhält man den richtigen Wert von 25 Millivolt. Ebenso sind bei Knick III $(Br)_4(H_3)$ 48·5 Millivolt zu erwarten, der Punkt liegt aber 50 Millivolt über den Normalisothermen. Die Wasserstoffkurve liegt dort um 2 Millivolt unterhalb derselben, also ergibt sich hier wieder der richtige Wert. Bei Knick IV $(Br)_3(H)_3$ sind 99·5 Millivolt zu erwarten. Der entsprechende Kurvenpunkt liegt aber bei 88 Millivolt. Dafür liegt diesmal der Punkt der Wasserstoffkurve um 11 Millivolt über der Normalisotherme; er muss also zu den 88 Millivolt addiert werden, somit ergeben sich 99 Millivolt.

Hierzu ist aber zu bemerken, dass das oben angewandte Verfahren, die um das Gitterpotential korrigierte Potentialkurve der Wasserstoffkette als Nullordinate zu benutzen, nur dann einwandfrei ist, wenn die Gitterpotentiale wie sie bisher berechnet wurden auch tatsächlich für die interionische Anziehung volle Geltung haben. Für die Bromwasserstoffsäure dürfte dies noch ziemlich genau stimmen, da hier die Abweichungen vom Coulombschen Gesetz noch kaum fühlbar sind. Bei der Jodwasserstoffsäure hingegen werden sich diese Abweichungen bereits empfindlich bemerkbar machen.

An dem Verlauf der Wasserstoffpotentialkurve ist auffallend, dass dieselbe eben dort einen Knick aufweist, wo auch die Kurve der Brompotentiale den Knick III hat. Diese Erscheinung dürfte mit jener der Neutralsalzwirkung eng verknüpft sein.

Wie oben schon erwähnt, treten bei dem zweiten und dritten Quantensprung nur die halben berechneten elektromotorischen Kräfte auf. Dies lässt sich so erklären, dass die Hälfte der Energie in kinetische Energie des Elektrons verwandelt wird, oder aber, dass dieselbe von den Wassermolekülen aufgenommen wird.

Im atomaren oder molekularen Zustand hat das Elektron eine grössere Geschwindigkeit als im Ion. Je mehr es sich dem Zustand, in dem es sich bei der Entladung befindet, nähert, desto leichter wird es entladen werden; im Moment der Entladung aber wird das Elektron vom Halogenion abgerissen, geht an den Wasserstoffkern und bildet mit demselben das entladene Atom. So könnte man die Neutralsalzwirkung auf die Wasserstoffelektrode so deuten, dass die Salze, deren Ionen nur in zwei- oder dreiquantiger Form auftreten, die vorhandenen höherquantigen Ionen zwingen, auch in denselben Quantenzustand unter Bildung von Elementarwürfeln mit ausgetauschten Kationen überzugehen, in welchem sie sich selbst befinden. Die dabei

auftretende Energieänderung wird zur Hälfte von der Wasserstoffelektrode übernommen. Es wird so ein höherer osmotischer Druck vorgetäuscht.

Die mit Natriumchlorid bei Salzsäure erreichte maximale Potentialerhöhung ist etwa 67 Millivolt. Die aus dem Übergang aus dem vierten in den dritten Quantenzustand des Chlorions resultierende Potentialerhöhung der Chlorelektrode ist 128 Millivolt, also ungefähr das Doppelte der Neutralsalzwirkung. Darüber wird demnächst mehr berichtet werden.

Messungen an Bromkaliumlösungen.

Wie bereits oben erwähnt und in der zweiten Mitteilung besprochen, zeigen die Halogenpotentiale in den Lösungen der Salze keinerlei Erhöhung wie in den zugehörigen Säuren, d. h. dass die Halogenionen der Salze sich meist nur bis in den dritten Quantenzustand erweitern. Dies zu beweisen, dazu dient die Tabelle 3 (siehe auch Kurve, Fig. 1), wie man der Tabelle entnehmen kann, laufen die gemessenen Werte etwas unterhalb aber genau parallel der Nernstschen Isotherme. Gemessen wurde die Kette

$$Br \mid {}^1/_{10}\ HBr \mid 1\ n\ KCl \mid n\ HBr \mid Br_2.$$

Tabelle 3. Bromkalium.

n	$K = \frac{[Br]_{\text{Salzlös.}}}{[Br]_{CCl_4}}$	$[Br]_{\text{Salzlös.}}$	$\frac{K}{n}$	EMK
0·1	15·1	0·00302	151	0
0·3	33·9	0·00679	113	24·1
0·6	60·0	0·0120	100	42·7
0·8	77·1	0·0154	96·5	45·9
1·0	95·4	0·0191	95·4	51·3
1·5	134·9	0·0270	90·0	61·2
2·0	178·6	0·0357	89·3	68·5
2·5	220·4	0·0441	88·2	74·0
3·0	262·9	0·0526	87·6	79·7
3·5	307·5	0·0615	87·8	83·6
4·0	350·3	0·0701	87·6	88·5
4·4	386	0·0772	87·7	91·2

Die Verteilungskoeffizienten des Broms in Abhängigkeit von der Konzentration der Säure.

Mit zunehmender Konzentration der Bromwasserstoffsäure und des Bromkaliums nimmt die Löslichkeit des Broms in den Lösungen stark zu, angenähert proportional. Das Verhältnis zwischen Verteilungskoeffizienten und Konzentration α ist angenähert konstant in dem Be-

reich von $^1/_1$ norm. bis etwa 6 norm. *HBr*. Bei genauerer Betrachtung aber sieht man, dass in dem ganzen Bereich ein ganz leichtes Schwanken der Werte vorhanden ist. In der Fig. 1 sind die Werte von α so eingetragen, dass der Wert 0·0700 der Nullordinate entspricht. Man kann sehen, dass die einzelnen Messpunkte auf einer ausgesprochenen Zickzacklinie liegen. Die Werte schwanken um mehrere Prozent um den Mittelwert. Die Genauigkeit der Messungen aber war 0·2 $^0/_0$, so dass hier kein Zufall im Spiele sein kann. Die Spitzen, die nach oben zeigen, liegen immer in der Nähe einer charakteristischen Konzentration, nämlich dort wo eine Würfelkombination möglich ist.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Lösungswärmen schwerlöslicher Elektrolyte. I.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Fällungswärmen (*AgCl*).

Von

E. Lange und **R. M. Fuoss.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 1. 27.)

Ziel der Arbeit.

Unter den für die energetische Behandlung chemischer Probleme wichtigen thermochemischen Daten, die heute auch auf Grund der Vorstellungen der Atom- und Gittertheorie bereits eine tiefere Bedeutung erlangen, werden die Lösungswärmen von Salzen zu den am genauesten bekannten Daten gezählt. Soweit es sich um schwerlösliche Elektrolyte handelt, ist für ihre Bestimmung, abgesehen von der Berechnung aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit[1]), oder in einigen Fällen[2]) aus der elektromotorischen Kraft geeigneter Zellen, in den meisten Fällen[3]) der Weg über die sogenannten Präzipitations- oder Fällungswärmen eingeschlagen worden. Bekanntlich werden zu diesem Zweck im gelösten Zustand äquivalente Mengen von geeigneten leichtlöslichen Salzen, Säuren oder Basen zusammengebracht und die beim Ausfällen des sich bildenden schwerlöslichen Salzes auftretenden Wärmetönungen kalorimetrisch gemessen. Allerdings ist schon von M. Berthelot[4]) und auch von J. Thomsen hervorgehoben worden, dass die auf diese Weise bestimmte Fällungswärme nur bei grosser Verdünnung der Lösungen die negative Lösungswärme des Niederschlages darstellt.

---

[1]) Vgl. Literaturangaben bei E. Lange, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 346 (1925); ferner: E. Lange und F. Dürr, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 129 (1925); auch: N. Brönsted, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 139 (1923).

[2]) Z. B. G. Bodländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 55 (1898); E. Cohen und H. R. Bruins, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 43 (1919); H. v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 6 (1920).

[3]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen I, S. 330; M. Berthelot, Mécanique chimique I, S. 14ff, 130; II, S. 177.

[4]) Mécanique chimique I, S. 57; II, S. 179, 213.

Ein klares Bild über die Beziehung einer Fällungswärme zu einer negativen Lösungswärme eines schwerlöslichen Salzes in reinem Wasser kann man sich durch folgende einfache Überlegung am Beispiel des Silberchlorids, wie sie im Prinzip schon von Berthelot[1]) angestellt worden ist, verschaffen. Vermischt man z. B. n Mol KCl in einer Lösung von der Konzentration c_1 mit der äquivalenten Menge $AgNO_3$ in einer Lösung von der Konzentration c_2, so bleibe, vollständige Ausfällung bei praktisch vollkommener Unlöslichkeit vorausgesetzt, nach Ausfällung von n Mol $AgCl$ eine Lösung von n Mol KNO_3 von der Konzentration c_3 zurück. Die auftretende Fällungswärme sei $n \cdot F$. Denkt man sich jedoch zunächst die beiden Ausgangslösungen mit unendlich viel Wasser bis zur Konzentration Null verdünnt, so treten (definitionsgemäss) die beiden Verdünnungswärmen $n \cdot V_1$ und $n \cdot V_2$ auf. Bei unendlicher Verdünnung sollen nun die beiden Lösungen ohne Auftreten von Mischungswärme vereinigt und das schwerlösliche Silberchlorid unter Aufnahme der Lösungswärme $-n \cdot L_0$[2]) ausgeschieden werden. Schliesslich werde die KNO_3-Lösung unter Aufwand der Verdünnungswärme $-n \cdot V_3$ wieder auf die Konzentration c_3 gebracht. Die Summe dieser einzelnen Wärmetönungen muss gleich der gemessenen Fällungswärme sein, also

$$n \cdot F = n \cdot V_1 + n \cdot V_2 - n \cdot L_0 - n \cdot V_3 .$$

Daraus ergibt sich die gesuchte Lösungswärme

$$L_0 = -F + V_1 + V_2 - V_3 .$$

Für eine Bestimmung einer Lösungswärme aus einer Fällungswärme wäre es also grundsätzlich nötig, als Korrektur die drei in Frage kommenden Verdünnungswärmen V_1, V_2 und V_3 in Rechnung zu setzen, die natürlich um so kleiner sind, mit je verdünnteren Lösungen die Fällung vorgenommen wird. Thomsen und Berthelot glaubten, bei Verwendung von Lösungen, die bisweilen ein halbes oder sogar ein Äquivalent Salz auf 100 Mol Wasser[3]) enthielten, die er-

---

[1]) Mécanique chimique I, S. 55.

[2]) Bei so schwerlöslichen Stoffen wie $AgCl$ braucht der strenggenommen zu beachtende Unterschied zwischen der aus obiger Formel erlangten ersten Lösungswärme L_0, der im direkten Auflösungsversuch erhaltenen ganzen Lösungswärme L_s und der aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit berechenbaren letzten Lösungswärme Λ, nicht aufrechterhalten zu werden, während er bei weniger schwerlöslichen Salzen unter Umständen schon berücksichtigt werden muss. Über die einzelnen Arten der Lösungswärmen vgl. z. B. J. Wüst und E. Lange, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 164 (1925).

[3]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen I, S. 391; M. Berthelot, Mécanique chimique I, S. 131, 57.

wähnten Verdünnungswärmen vernachlässigen zu dürfen. Zweck dieser Mitteilung ist, darzulegen, dass die bisher bekannten, so bestimmten Lösungswärmen schwerlöslicher Salze wegen dieser Vernachlässigung unter Umständen absolute Unsicherheiten bis zu mehreren Hundert kleinen Kalorien enthalten können, was zwar bei grossen Absolutwerten von mehreren Kilogrammkalorien eine verhältnismässig geringe Unsicherheit darstellt, bei kleinen Beträgen aber merklich ins Gewicht fallen kann.

Ein Beispiel hierfür bietet, wie schon in einer früheren Mitteilung[1]) angedeutet worden ist, das $CaSO_4 . 2 H_2O$. Wie dort erwähnt, müsste nach den an Fällungswärmen ausgeführten Messungen sowohl von Berthelot[2]) als auch von Thomsen[3]) die Lösungswärme des $CaSO_4 . 2 H_2O$ bei 23° bzw. 18° Null betragen, also bei dieser Temperatur das Löslichkeitsmaximum liegen. In Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Maximum bei etwa 34° ergab aber die unmittelbare Messung der Lösungswärme den Wert Null bei 33·4°, bei 23° aber den Wert — 600 cal./Mol. Der Grund für diese verhältnismässig starke Abweichung von 600 cal. liegt nun nicht etwa, wie eine Wiederholung[4]) der von Berthelot und Thomson gemessenen Werte ergab, in einer derartig grossen Ungenauigkeit der kalorimetrischen Messung der Fällungswärme, sondern in der Nichtberücksichtigung der Verdünnungswärmen der bei der Fällung verwendeten Lösungen, die bei Berthelot auf 100 Mol Wasser 1 Äquivalent Salz enthielten. Die bis jetzt vorliegenden Verdünnungswärmen genügen aber z. B. in diesem Falle nicht, damit man an den früher gemessenen Fällungswärmen jetzt noch die entsprechenden Korrekturen anbringen könnte.

Im folgenden soll insofern eine weitere experimentelle Unterlage für die Frage nach den Lösungswärmen schwerlöslicher Elektrolyte gegeben werden, als am Beispiel des Silberchlorids direkt gezeigt werden soll, dass sogar bei ein-einwertigen Elektrolyten, bei denen erfahrungsgemäss die Verdünnungswärmen im allgemeinen wesentlich geringer als bei mehrwertigen Elektrolyten sind, merkliche Unterschiede in den Fällungswärmen auftreten, wenn sie bei verschiedenen Konzentrationen der Ausgangslösungen gemessen werden. Dabei wurde an Hand eines Vergleichs mit einem definierten Silberchloridpräparat

[1]) E. Lange und F. Dürr, Zeitschr. f. physik. Chemie **118**, 129, 133 (1925).
[2]) Mécanique chimique I, S. 131, 57.
[3]) Thermochemische Untersuchungen III, S. 200; I, S. 441.
[4]) Nach unveröffentlichten, gemeinsam mit H. G. Messner ausgeführten Versuchen.

mit besonderer Sorgfalt geprüft, ob bei der Fällung keine störenden thermischen Nebenerscheinungen auftraten, insbesondere, ob die entstehenden Niederschläge keine in der Wärmetönung sich auswirkenden metastabilen Modifikationen[1]) enthielten, weil dadurch natürlich die Verhältnisse kompliziert worden wären.

Aus den gewonnenen Resultaten kann später nach weitergehender Bestimmung der Verdünnungswärmen und deren entsprechender Berücksichtigung als Korrektur die eigentlich allein interessierende Lösungswärme von $AgCl$ in reinem Wasser genauer ermittelt werden.

Experimentelle Einzelheiten.

Präparate.

Das verwendete Wasser war zweimal destilliert und vollkommen chlorfrei. Als $AgNO_3$ und KCl wurden Kahlbaumsche Salze „Zur Analyse mit Garantieschein" benutzt, das KCN war ein Präparat „zur Analyse" von Kahlbaum; die in letzterem eventuell vorhandenen Verunreinigungen würden zudem infolge gleichmässiger Anwendung bei den Vergleichsversuchen keine Rolle gespielt haben. Das als definierte Vergleichssubstanz dienende $AgCl$ wurde hergestellt durch Fällung von $AgNO_3$ mit HCl, aus siedender, reiner, konzentrierter Salzsäure umkristallisiert und schliesslich zwanzigmal mit reinstem Wasser gewaschen. Das Präparat zeigte bei einer röntgenographischen Untersuchung[2]) nach der Pulvermethode keine auf einen Gehalt an fremden Modifikationen hindeutenden Interferenzstreifen. Die verwendeten konzentrierteren $AgNO_3$- und KCl-Lösungen wurden hergestellt durch Auflösung der betreffenden Salze in Wasser; ihr auf Gewicht bezogener Gehalt wurde potentiometrisch[3]) festgestellt. Die verdünnteren Lösungen wurden daraus durch Wasserzugabe gewonnen. Die Mengenangaben der Lösungen sind sämtlich auf Vakuum umgerechnet. Die KCN-Lösungen wurden ungefähr 15 Minuten vor dem Gebrauch jedesmal frisch hergestellt.

---

[1]) E. Cohen, vgl. den zusammenfassenden Bericht in der Zeitschr. f. Elektrochemie **31**, 539 1925). Daselbst weitere Literatur.

[2]) Für die freundlicherweise von Herrn Dr. H. Ott, München angefertigten Röntgenaufnahmen, nach denen sich im $AgCl$ noch etwa 1 % fremder Modifikationen mit Sicherheit hätte nachweisen lassen, von welchen aber keine Andeutung gefunden wurde, sagen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

[3]) E. Lange und E. Schwartz, Zeitschr. f. Elektrochemie **32**, 240 (1926).

Apparatur.

Zur Bestimmung der Lösungswärmen wurde das schon mehrfach[1]) erwähnte adiabatische Kalorimeter benutzt, an dem einige Änderungen angebracht wurden:

Rührer. Um bei der Niederschlagsbildung das schwere $AgCl$ zwecks guten Wärmeaustausches mit der Lösung genügend in Bewegung zu halten, wurde ein besonders kräftig wirkender Zentrifugalglasrührer verwendet. Natürlich durfte andererseits mit Rücksicht auf die entstehende Rührwärme die Rührgeschwindigkeit nicht unnötig gross gewählt werden. Als Optimum ergab sich eine Tourenzahl von 450 Umdrehungen pro Minute. Es erwies sich von grossem Vorteil, dass man den Vorgang im Kalorimeter durch ein in der Gefässwand des Aussenbades angebrachtes Fenster beobachten konnte.

Heizer. Abgesehen von der bei jeder exakten kalorimetrischen Bestimmung an den elektrischen Heizer zu stellenden Anforderung eines bei möglichst geringer thermischer Trägheit konstanten, auch im heizenden Zustand definierten Widerstandes musste im vorliegenden Falle der Heizer sowohl gegen $AgNO_3$- als auch gegen KCN-Lösung beständig sein. Unsere früher beschriebenen Heizer[2]) konnten daher nicht ohne weiteres übernommen werden. Auch das von Th. W. Richards[3]) angegebene Prinzip eines galvanisch vergoldeten Heizers konnte wegen der wohl kaum zu vermeidenden elektrolytischen Undichtigkeit gegen $AgNO_3$ und der Angreifbarkeit durch KCN-Lösung nicht angewendet werden, vielmehr kam als Umhüllungsmaterial nur Glas in Frage. Der die Anforderungen erfüllende Heizer bestand in einem etwa 40 cm langen blanken Konstantandraht von 0·1 mm Stärke, der auf ein etwa 15 cm langes dünnwandiges Kapillarrohr von etwa 1 mm Durchmesser spiralförmig aufgewickelt war und an den Enden zwei angelötete Kupferdrähte als Stromzuführungen besass. Das Ganze war in ein nur wenig weiteres, ebenfalls dünnwandiges Glasrohr eingeschoben und dieses mit Wasserstoffüllung zu einer kompakten Form zusammengebogen. Um zu verhindern, dass durch die Zuführungsdrähte Wärme nach oben in das über dem Kalorimeterdeckel befindliche Wasser des Aussenbades abgeleitet werden konnte, war unmittelbar oberhalb der Lötstellen, noch unterhalb des Flüssigkeitsniveaus der Kalorimeterfüllung, eine etwa 1 cm lange Füllung von Woodschem Metall ange-

[1]) Siehe Anm. 2, S. 432 und Anm. 1, S. 433; sowie Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 361 (1926).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 172 (1925).

[3]) Th. W. Richards und F. T. Gucker, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1879 (1925).

bracht, wodurch guter thermischer Kontakt mit der in der Lösung befindlichen Wandung des Glasrohres hergestellt war (vgl. Fig. 1). Dass trotz der Glaswandungen die Wärmeableitung nach aussen genügend gut war, geht unter anderem daraus hervor, dass, wie die Bestimmung der Potentialdifferenz an den Enden des von dem Heizstrom von 0·3 Amp. durchflossenen Heizers ergab, der etwa 30 Ohm betragende Widerstand im heizenden Zustand nur um etwa 0·020 Ohm niedriger als im kalten Zustand war[1]).

Gleichzeitig gingen wir zu einer genaueren Bestimmung der Heizzeit über, indem wir eine $^{1}/_{50}$ Sekunde anzeigende, mit einer Normaluhr verglichene Stoppuhr mit einer elektrischen Auslösevorrichtung versahen.

Fig. 1. Glasmantelheizer.

Messungen.

Der Apparatur entsprechend[2]) wurde bei den Fällungsreaktionen zu einer definierten Menge einer $AgNO_3$-Lösung aus der Pipette die äquivalente Menge KCl-Lösung von etwa zehnfacher Konzentration mit einem Überschuss von $1\,^0/_{00}$ zugegeben. Da die Löslichkeit von $AgCl$ bei 22·5° etwa $1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}\,^0/_0$ beträgt[3]), also auch bei der Einwage der verdünntesten Lösung von ungefähr $^{1}/_{20}$ norm. nicht ins Gewicht fällt, kann, zumal bei dem

---

1) Vgl. Zeitschr. f. physik Chemie **116**, 172 (1925). Auf eine inzwischen noch wesentlich verbesserte Form des Heizers, dessen Widerstand sich durch Einschalten des Heizstromes von 0·3 Amp. nur um etwa $0{\cdot}1\,^0/_{00}$ verminderte, wird in einer späteren Mitteilung eingegangen werden.

2) Siehe Anm. 1, S. 435.

3) Landolt-Börnstein; ferner: Z. Glówczýnski, Kolloidchem. Beih. **6**, 147 (1914). Eine nach der Theorie von Debye und Hückel angestellte Überschlagsrechnung zeigte, dass auch die Gegenwart von KNO_3 in der Endlösung bis zu $^{1}/_{7}$ norm. Konzentration keine in der Rechnung zu berücksichtigende erhöhte Löslichkeit bedingt.

1 ‰ Überschuss an *KCl*, die Menge des ausgeschiedenen *AgCl* direkt aus der Einwage an $AgNO_3$-Lösung entnommen werden.

Für eine genaue Messung der Fällungswärme des *AgCl* ist es nötig, dass die Ausfällung in wenigen Minuten vollkommen beendet ist. Dass letzteres der Fall war, liess sich in einem Parallelversuch nachweisen, in dem das Potential einer *Ag*-Elektrode bereits wenige Sekunden nach der Ausfällung einen konstanten Betrag einnahm. Ferner wurde noch untersucht, ob infolge des geringen Überschusses an *KCl* eine mit einer störenden Wärmetönung verbundene Adsorption am *AgCl* stattfindet. In einem besonderen Versuch liess sich feststellen, dass durch Einbringen einer feuchten Paste von reinem *AgCl* etwa gleicher Korngrösse sogar in eine 1%ige, also verhältnismässig viel konzentriertere *KCl*-Lösung keine merkliche Wärmetönung erzeugt wurde.

Zur Prüfung der entstandenen Niederschläge auf einen möglichen Gehalt an metastabilen Modifikationen wurden sie in einem grossen Überschuss von *KCN*-Lösung aufgelöst, da die Auflösungsgeschwindigkeit in überschüssigem Natriumthiosulfat sich als zu klein herausstellte. Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde auch aus *HCl* kristallisiertes *AgCl* in Lösung gebracht und die Wärmetönungen miteinander verglichen. Über diese Versuche gibt Tabelle 1 Aufschluss.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Herstellungsart des *AgCl*	Äquivalent *AgCl*	Gewicht *KCN*-Lösung in Gramm	Konz. der *KCN*-Lösung in Prozent	Wasserwert cal./Grad	Temp.-Differenz korrigiert in Grad	Lösungswärme kcal./Mol
1a	Niederschlag	0·03115	26·62	37·2	261·3	+ 2·0238	+ 16·976
1b	„	0·03115	26·74	37·0	261·36	+ 2·0245	+ 16·986
1c	Kristallisation	0·03122	26·67	37·1	261·2	+ 2·0294	+ 16·980
1d	„	0·03117	26·73	37·1	262·1	+ 2·0201	+ 16·984
2a	Niederschlag	0·00986	25·38	31·3	271·9	+ 0·4573	+ 12·615[1]
2b	Kristallisation	0·00985	25·42	31·3	271·3	+ 0·4569	+ 12·588

Aus den vergleichbaren Lösungswärmen geht hervor, dass innerhalb der Messgenauigkeit kein Unterschied zwischen gefälltem und kristalli-

[1]) Der auffallende Unterschied von 4·3 kcal. in den Lösungswärmen von *AgCl* in *KCN* zwischen der grossen und der kleinen Konzentration kommt einfach daher, dass bei den Versuchen 2a und 2b mit der geringeren Konzentration lediglich aus Zweckmässigkeitsgründen ein wesentlich grösserer Überschuss an *KCN*-Lösung (die etwa siebenfache Menge der theoretisch erforderlichen) als in Versuch 1a bis d angewandt und dadurch eine zusätzliche, verhältnismässig grosse, negative Verdünnungswärme erzeugt worden ist.

siertem *AgCl* zu finden ist, dass also der Niederschlag aller Wahrscheinlichkeit nach lediglich aus der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Modifikation besteht. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Resultat von einigen von Th. W. Richards[1]) ausgeführten Untersuchungen, wonach ein durch gewöhnliche Fällung erzeugter *AgCl*-Niederschlag dieselbe Lösungswärme in *KCN*-Lösung ergab wie ein aus dem Schmelzfluss langsam abgekühltes Präparat im gleichen Temperaturintervall.

Ergebnisse der Hauptmessungen.

Die nach Erledigung der obigen Vorversuche ausgeführten Hauptmessungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Konzentrationen der Lösungen in den bei 22·5° als Ausgangstemperatur angestellten Versuchen 3, 4 und 5 verhalten sich wie 1 : 2 : 3. Da die elektrisch bestimmten Wasserwerte sich auf die jeweiligen Endsysteme beziehen, bedeuten die Wärmetönungen die bei 22·5° isotherm auftretenden Fällungswärmen[2]).

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Gew. *KCl*-Lös. in Gramm	Konz. *KCl*-Lös. $\frac{n}{\text{Liter}}$	Äquiv. *KCl*	Gew. $AgNO_3$-Lös. in Gramm	Konz. $AgNO_3$-Lös. $\frac{n}{\text{Liter}}$	Äquiv. *Ag*	Temp.-Diff. °C	W. W. cal./Grad	Fällungswärme kcal./Mol
3a	19·41	1·607	0·03119	210·21	0·14821	0·03115	+ 2·0133	243·24	+ 15·720
3b	19·40	1·607	0·03118	210·21	0·14919	0·03115	+ 2·0150	243·1	+ 15·724
3c	19·40	1·607	0·03118	210·23	0·14818	0·03115	+ 2·0154	243·0	+ 15·722
								Mittelwert:	+ 15·722
4a	18·93	1·072	0·02030	204·92	0·09880	0·02025	+ 1·3358	238·76	+ 15·753
4b	18·95	1·072	0·02032	204·92	0·09880	0·02025	+ 1 3353	239·07	+ 15·768
4c	18·93	1·072	0·02030	204·92	0·09880	0·02025	+ 1·3342	239·53	+ 15·786
								Mittelwert:	+ 15·769
5a	18·44	0·535	0·00986	199·79	0·04933	0·00986	+ 0·6633	235·83	+ 15·870
5b	18·45	0·535	0·00987	199·83	0·04933	0·00986	+ 0·6616	236·18	+ 15·854
5c	18·46	0·535	0·00988	199·95	0·04932	0·00986	+ 0·6629	236·3	+ 15·884
5d	18·45	0·535	0·00987	199·80	0·04933	0·00986	+ 0·6624	235·9	+ 15·854
								Mittelwert:	+ 15·864

Die in der letzten Spalte angegebenen molaren Fällungswärmen weisen bei derselben Konzentration keine grösseren Abweichungen

[1]) Für die freundlicherweise brieflich mitgeteilten Versuchsergebnisse erlauben wir uns, Herrn Prof. Th. W. Richards ergebenst zu danken.

[2]) Vgl. z. B. Th. W. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 209 (1903).

auf, als man sie nach der Genauigkeit der Methode erwarten kann; die Mittelwerte sind entsprechend genauer. Bei ihrer Berechnung wurden den Einzelwerten je nach den Versuchsbedingungen geringe Unterschiede im Gewicht beigelegt.

Die gefundenen Mittelwerte sind in Fig. 2 graphisch aufgetragen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Fällungswärme zeigt unmittelbar und deutlich den Einfluss der eingangs erwähnten, von der Konzentration abhängigen Korrekturgrösse ($V_1 + V_2 - V_3$), selbst unter den günstigen Bedingungen, die bei einem ein-einwertigen Elektrolyten vorliegen[1]. Zwar spielt in dieser Grösse die Verdünnungswärme der aus

Fig. 2. Fällungswärme von $AgCl$ bei 22·5° C.

apparativen Gründen wesentlich konzentrierter gewählten KCl-Lösung eine erhebliche Rolle. Versucht man nun in provisorischer Weise, mit Hilfe der von Richards und Rowe[2]) bis zur Konzentration 0·13 norm. gemessenen Verdünnungswärmen die Fällungswärmen bis zu dieser Verdünnung zu korrigieren, so wird die Kurve nach Berücksichtigung dieser Korrektur für die KCl-Lösung flacher. Sie wird aber wieder steiler, wenn man dann auch die aus der gleichen Arbeit zu ent-

[1]) Dieselben Gründe sind übrigens für die von Th. W. Richards und A. W. Rowe [Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 703 (1922)] erwähnte Konzentrationsabhängigkeit der Neutralisationswärme massgebend.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 779 (1921).

nehmenden Beträge der, auf ein gleiches Konzentrationsintervall bezogen, vielfach grösseren Verdünnungswärme für die entstehende KNO_3-Lösung als Korrektur einsetzt. Da dann aber immer noch die Verdünnungswärme der $AgNO_3$-Lösung fehlen würde, und diese Korrekturen überhaupt unzulänglich sind, weil sie doch nicht die für eine grössere Genauigkeit nötigen Verdünnungswärmen bis zu viel höherer Verdünnung enthalten, soll vorerst auf Korrekturen ganz verzichtet werden. Nach den Messungen von F. R. Pratt[1]) sowie nach einigen eigenen zur Orientierung angestellten Versuchen scheinen die den Korrekturen zugrunde liegenden, auf 1 Mol Salz bezogenen Verdünnungswärmen starker Elektrolyte in grosser Verdünnung unter Umständen erhebliche Beträge anzunehmen, die man nicht aus dem Verlauf bei höherer Konzentration vorhersehen kann. Daher kann die Kurve der Fällungswärmen in grösserer Verdünnung ebensowohl noch stärker nach der positiven Seite wie nach der negativen Seite umbiegen. Wir wollen deshalb nur vorläufig die Kurve etwa geradlinig extrapolieren und gelangen so zu einem Wert — 15·98 kcal.

Die in manchen Fällen mögliche Berechnung der Lösungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit liefert hier keinen genaueren Wert, da unsere Kenntnisse über die Löslichkeit des $AgCl$ hierfür unzureichend sind.

Der Vollständigkeit halber seien einige früheren Werte zum Vergleich herangezogen. J. Thomsen[2]) erhielt bei zwei im Verhältnis 1:2 variierten Konzentrationen die Werte — 15·714 und 15·786 kcal., deren Unterschiede jedoch nach seinen eigenen Angaben[3]) innerhalb der Versuchsfehler von $1\% = \pm 150$ cal. liegen. Einer seiner Schüler, E. Petersen[4]), gab für 18° den Wert — 15·90 kcal. an, den gleichen Betrag, den M. Berthelot[5]) für 10° C gefunden hat. Die Übereinstimmung dieser Fällungswärmen ist trotz der Verschiedenheit der Temperatur und der Konzentration der Ausgangslösungen, vielleicht zum Teil sogar durch zufällige Kompensation mehrerer Einflüsse, so gut, als man es nach den angegebenen Messgenauigkeiten erwarten kann. An dem oben festgestellten Tatbestand der Konzentrationsabhängigkeit der Fällungswärmen und der dadurch hervorgerufenen Unsicherheit der Lösungswärmen in reinem Wasser wird aber durch diese Übereinstimmung nichts verändert.

[1]) Journ. Frankl. Institut **185**, 663 (1918); C. 1920, III, 28.
[2]) Thermochem. Unters. I, S. 391.
[3]) Thermochem. Unters. I, S. 310.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 399 (1884).
[5]) Ann. Chim. Phys. [5] **29**, 280 (1883).

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung der Lösungswärme L eines schwerlöslichen Elektrolyten wurde bisher meist die Fällungswärme F in nicht zu grosser Konzentration gemessen und $-F$ unmittelbar gleich $+L$ gesetzt.

Es wurde auf die strenge Beziehung

$$L = -F + (V_1 + V_2 - V_3)$$

hingewiesen, wobei V_1, V_2 und V_3 die Verdünnungswärmen der Anfangs- bzw. Endlösungen bis zu unendlicher Verdünnung, bezogen auf 1 Mol Salz, bedeuten. Dieses Korrekturglied kann sich unter Umständen auf mehrere Hundert kleine Kalorien belaufen, wie am Beispiel des $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ in einer Diskussion des in einer früheren Arbeit angegebenen Wertes der Lösungswärme gezeigt wurde, bei dem durch die Vernachlässigung des in Klammern stehenden Gliedes die Lösungswärme bisher für 23° zu Null angegeben wurde, während sie tatsächlich etwa — 600 cal./Mol beträgt.

Als weiteres experimentelles Material wurden die Fällungswärmen des $AgCl$ bei 22·5° für drei verschiedene Konzentrationen der Ausgangslösungen bestimmt und auch bei diesem günstigen Fall eines einwertigen Elektrolyten noch merkliche Konzentrationsabhängigkeit festgestellt. Auf Grund dieser Fällungswärmen kann der Betrag der eigentlich allein interessierenden Lösungswärme in reinem Wasser erst später berechnet werden, wenn die Verdünnungswärmen der entsprechenden Elektrolyte bis zu wesentlich höheren Verdünnungen gemessen oder berechenbar sind, als es bis heute geschehen ist. Als vorläufiger Wert ergibt sich durch geradlinige Extrapolation $L = -15{\cdot}98$ kcal./Mol $AgCl$.

Herrn Prof. Dr. K. Fajans danken wir ergebenst für das während der Ausführung dieser Untersuchung entgegengebrachte Interesse.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch Benutzung eines von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellten Kompensationsapparates. Wir erlauben uns, an dieser Stelle auch dafür verbindlichsten Dank auszusprechen.

Der eine von uns (R. M. F.) hatte sich seitens der Harvard-Universität der Unterstützung mittels eines Sheldon Travelling Fellowships zu erfreuen, wofür der Betreffende sich bei dieser Gelegenheit gestattet, den besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-Chemische Abteilung.

Messungen der Zersetzungsspannung in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Von

Susil Chandra Biswas und **Sn. Bose.**

Aus dem Englischen übertragen.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 11. 26.)

Über die Zersetzungsspannungen von Salzen in nichtwässerigen Lösungsmitteln liegen nur sehr wenige Untersuchungen vor. Patten und Mott[1]) haben die Kurven der Zersetzungsspannung von Lithiumchlorid in Alkoholen, Aceton und Pyridin unter Berücksichtigung der Vorgänge an Anode und Kathode aufgenommen. Kürzlich haben Müller und Duschek[2]), ferner Müller[3]), Hölzl und andere die Zersetzungsspannung bei Lösungen von Silbernitrat in Pyridin untersucht und die Zersetzungsspannung des Lithiums in Lösungen von Lithiumchlorid und Lithiumnitrat in Pyridin. Diese Untersuchungen ergaben für Pyridin beträchtlich höhere Werte der Zersetzungsspannung als für wässerige Lösungen. Doch waren sie ohne rotierenden Kommutator im Stromkreis angestellt und die elektromotorische Gegenkraft erscheint daher durch das dem grossen Übergangswiderstand der an der Elektrodenoberfläche haftenden Schicht entsprechende Potential vergrössert. Ganz kürzlich hat Newbury in einer Veröffentlichung über „Überspannung und Übergangswiderstände"[4]) festgestellt, dass „die gesamte, dem Durchgang des Stromes von Elektrode zu Elektrolyt sich entgegenstellende Hemmung aus zwei verschiedenen Teilen besteht, wovon der eine reversibel ist (reine Überspannung) und der andere irreversibel (Übergangswiderstände). Die ohne Verwendung eines Kommutators angestellten Messungen der Überspannung pflegen mit einem Fehler von 0·5 bis etwa 2 Volt behaftet zu sein". Pearce und France[5]), sowie

[1]) Journ. Phys. Chem. **8**, 153 (1904); **12**, 49 (1908).
[2]) Monatsh. f. Chemie **43**, 75 (1922).
[3]) Monatsh. f. Chemie **43**, 429 (1923).
[4]) Proc. Roy. Soc. **443** A, 486 (1925).
[5]) Journ. Phys. Chem. **18**, 729 (1914).

Mortimer und Pearce[1]) haben bei Silbernitrat Einzelpotentiale und Gesamtspannung in reinen und gemischten Lösungsmitteln untersucht, und zwar in Methylalkohol, Äthylalkohol, Pyridin und Wasser, sowie in binären Gemischen dieser Stoffe. Dabei fanden sie, dass die Eigenschaften der binären Gemische von Alkoholen mit Pyridin der Mischungs-

Fig. 1.

regel folgen, während binäre Gemische von Wasser mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Pyridin meist ein ausgesprochenes Maximum oder Minimum der hier in Betracht kommenden Eigenschaften aufweisen. Dies deutet auf eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Lösungsmittel hin.

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **21**, 275 (1917).

Im folgenden sollen die Ergebnisse dargelegt werden, die bei der Untersuchung der Entladungsspannung von Chlorwasserstoff und einigen Alkalihalogeniden in reinem Methylalkohol sowohl als auch in Mischungen

Fig. 2.

Fig. 3.

von Methylalkohol und Wasser erhalten wurden. Der Methylalkohol war von Merck acetonfrei bezogen, wurde etwa 12 Stunden über Kalk

Fig. 4.

stehen gelassen und dann nochmals destilliert.

Die verwendete Versuchsanordnung erhellt aus Fig. 1. Die Elektroden waren aus dikkem Platinblech und mit Platinschwarz überzogen. Durch den rotierenden Kommutator *C* konnte der Strom fast 3300 mal in der Minute gewendet werden, so dass die Polarisationsspannung der Zelle gemessen werden konnte, nachdem der elektrolysierende Strom bei jeder Wendung nur während 0·009 Sekunden die Zelle durchflossen hatte. Die Stärke des durch die Zelle gesandten Stroms wurde durch ein sorgfältig geeichtes Galvanometer mit Nebenschluss gemessen, für die höheren Stromstärken wurde ein Präzisions-Milliamperemeter verwendet.

Fig. 5.

Die Ergebnisse sind aus den Fig. 2, 3, 4 und 5 ersichtlich, worin sie als Stromspannungskurven niedergelegt sind. Die Kurven für die

Zersetzungsspannungen in wässeriger Lösung (bei entsprechender Konzentration) sind ebenfalls eigenen Messungen entnommen und stehen in guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten anderer Autoren[1].

Tabelle 1. *KJ.*

1 norm. KJ in $CH_3 . OH$		1 norm. KJ in H_2O	
Entladungsspannung in Volt	Stromstärke in 10^{-5} Amp.	Entladungsspannung in Volt	Stromstärke in 10^{-5} Amp.
0·148	5·6	0·194	1·7
0·251	27·8	0·441	110·7
0·294	67·5	0·606	164·7
0·318	92·2	0·794	195·8
0·332	141·8	1·0468	237·0
0·338	181·8	1·116	744·0
0·354	250·0	1·152	1200·0
0·369	372·0		
0·409	610·0		
0·448	970·0		

Tabelle 2. *KBr.*

0·132 norm. KBr in $CH_3 . OH$		0·066 norm. KBr in $CH_3 . OH$		0·132 norm. KBr in H_2O	
Entladungsspannung in Volt	Stromstärke in 10^{-5} Amp	Entladungsspannung in Volt	Stromstärke in 10^{-5} Amp.	Entladungsspannung in Volt	Stromstärke in 10^{-5} Amp.
0·194	3·69	0·3	1·12	0·254	0
0·386	7·7	0·493	4·2	0·408	1·4
0·588	15·4	0·726	9·5	0·592	5·32
0·645	32·0	0·800	23·0	0·65	16·8
0·688	58·0	0·836	37·0	0·699	37·8
0·757	90·0	0·933	54·0	0·779	87·8
0·780	104·0	1·019	68·8	0·835	94·5
0·797	135·0	1·074	87·8	0·939	108·0
0·821	162·6	1·173	114·8	1·173	118·0
0·849	206·5	1·24	135·0	1·439	120·0
				1·579	166·0
				1·592	195·8
				1·614	236·3
				1·642	296·0
				1·655	348·0
				1·665	423·0

[1] Parkin, „Practical methods of Electrochemistry". (Da mir dies Buch nicht mehr zugänglich ist, kann ich die Seitenzahl nicht angeben.)

Tabelle 3. *LiCl.*

1 norm. *LiCl* in $CH_3 . OH$		0·1 norm. *LiCl* in $CH_3 . OH$		1 norm. *LiCl* in H_2O	
Entladungsspannung in Volt	Stromstärke in 10^{-5} Amp.	Entladungsspannung in Volt	Stromstärke in 10^{-5} Amp.	Entladungsspannung in Volt	Stromstärke in 10^{-5} Amp.
0·444	9·94	0·205	1·12	0·207	0
0·768	34·4	0·586	8·4	0·649	6·72
0·917	54·0	0·794	22·4	0·884	15·26
1·089	104·6	0·925	42·7	1·051	48·5
1·163	155·0	1·024	52·7	1·108	114·8
1·188	297·6	1·113	81·2	1·812	137·8
1·221	372·0	1·138	101·25	1·916	213·0
1·254	469·7	1·16	138·25	1·946	292·0
1·318	565·0	1·177	168·75	1·966	440·0
1·504	613·8	1·18	200·0	1·992	628·0
1·672	660·0	1·19	229·56	2·015	790·0
1·864	730·0	1·212	274·0	2·046	1210·0
1·913	855·6	1·22	311·0		
1·97	967·0	1·229	356·0		
1·984	1116·0	1·236	388·8		
2·0148	1302·0	1·243	443·8		
		1·244	480·0		
		1·254	527·2		
		1·27	625·0		
		1·277	683·0		
		1·287	800·0		

Tabelle 4. *HCl.*

Zersetzungsspannung der Salzsäure in 0·5 norm. Lösungen.
V = Entladungsspannung in Volt, a = Stromstärke in 10^{-5} Amp.

100% $CH_3 . OH$		90% $CH_3 . OH$ 10% H_2O		70% $CH_3 . OH$ 30% H_2O		50% $CH_3 . OH$ 50% H_2O	
V	a	V	a	V	a	V	a
0·123	2·1	0·145	2·8	0·201	1·4	0·173	0·84
0·362	5·6	0·269	4·2	0·538	4·2	0·327	1·54
0·404	9·8	0·404	9·8	0·678	12·6	0·42	2·8
0·436	16·0	0·478	14·0	0·769	20·8	0·703	9·8
0·47	21·0	0·57	22·1	0·829	36·4	0·76	13·7
0·482	27·8	0·619	26·6	0·893	50·6	0·855	23·1
0·499	35·7	0·694	36·4	0·94	62·1	0·956	40·6
0·514	42·0	0·756	48·0	0·947	82·4	1·052	63·4
0·530	49·35	0·807	62·0	1·067	107·4	1·167	94·5
0·543	55·5	0·842	74·0	1·105	143·1	1·243	112·25
		0·893	91·0	1·215	200·5	1·291	141·75
		0·937	119·0	1·26	225·8	1·32	195·8
		0·995	155·0	1·317	353·4	1·341	232·5
		1·037	195·0	1·338	478·9	1·345	274·4
				1·357	618·4	1·356	325·5

Tabelle 4 (Fortsetzung).

30% $CH_3 . OH$ 70% H_2O		10% $CH_3 . OH$ 90% H_2O		100% H_2O	
V	*a*	*V*	*a*	*V*	*a*
0·153	0·84	0·203	0·28	0·34	4·2
0·276	2·66	0·249	1·4	0·604	12·6
0·403	4·2	0·47	5·6	0·929	81·0
0·467	4·2	0·601	8·4	1·116	101·25
0·601	7·7	0·687	16·1	1·298	118·6
0·748	9·8	0·844	33·6	1·355	229·5
0·892	19·8	0·948	54·0	1·376	423·12
1·013	36·4	1·104	77·6	1·4	678·9
1·073	46·2	1·26	81·0	1·404	924·6
1·294	81·0	1·331	148·5	1·434	1353·2
1·332	155·3	1·366	287·7		
1·352	229·5	1·387	451·0		
1·363	372·0	1·404	650·0		
1·386	511·5				
1·393	687·0				

Die Versuchsergebnisse.

Kaliumjodid (vgl. Tabelle 1 und Fig. 2).

Kaliumjodid wurde in ungefähr normaler methylalkoholischer Lösung verwendet. Die gefundene Zersetzungsspannung liegt bei nur 0·32 Volt. Die Anodenflüssigkeit wurde durch die heftige Jodabscheidung schnell angefärbt. In wässeriger Lösung wurde die Zersetzungsspannung von normalem Kaliumjodid bei 1·12 Volt gefunden (Parkin fand 1·14 Volt).

Kaliumbromid (vgl. Tabelle 2 und Fig. 3).

Etwa 0·1 und 0·05 norm. Lösungen von Kaliumbromid in reinem Methylalkohol ergaben eine Zersetzungsspannung von 0·68 bzw. 0·71 Volt. Offensichtlich steigt hier die Zersetzungsspannung mit der Verdünnung. In wässeriger Lösung liegt der Wert für 0·1 norm. Kaliumbromid bei 1·54 Volt (nach Parkin in normaler Lösung bei 1·61 Volt).

Lithiumchlorid (vgl. Tabelle 3 und Fig. 4).

Bei 0·1 norm. Lithiumchlorid zeigt die Kurve nur einen scharfen Knickpunkt und zwar bei etwa 1·2 Volt; bei einfach norm. Lösung, ebenfalls in reinem Methylalkohol, tritt bei etwa 1·90 ein zweiter Knick auf. Nun ergibt eine einfach normale Lösung von Lithiumchlorid im Wasser bei 1·95 Volt einen Knickpunkt. So könnte man vielleicht an-

nehmen, dass in der einfach normalen Lithiumchloridlösung in reinem Methylalkohol Spuren von Wasser enthalten sind, die durch das stark hygroskopische Salz selbst hinein gebracht wurden.

Chlorwasserstoff (vgl. Tabelle 4 und Fig. 5).

Chlorwasserstoff wurde in etwa 0·5 norm. Lösung untersucht und zwar sowohl in reinem Methylalkohol und reinem Wasser, als auch in Mischungen der beiden von verschiedenem Prozentgehalt (10, 30, 50, 70 und 90 % Wasser). In reinem Methylalkohol wurde die Zersetzungsspannung bei 0·41 Volt ermittelt. Bei reinem und 90 %igem Methylalkohol zeigte sich nach Erreichung der Zersetzungsspannung bei 0·4 bzw. 1·0 Volt deutlich die Wirkung des Chlors auf die Anode. Aus Fig. 5 ist die Änderung der Kurvenform bei den Gemischen deutlich zu ersehen.

Erörterung des Einflusses von Gemischen.

Beim Chlorwasserstoff hat der Zusatz von Wasser zu Methylalkohol einen sehr deutlichen Einfluss auf die Zersetzungsspannung dieser Säure. Nun werden durch den Zusatz eines zweiten Lösungsmittels die Eigenschaften der Ionen des Elektrolyten immer dann sehr verändert, wenn zwischen ihnen und dem ersten Lösungsmittel eine engere Bindung möglich war. Dies hat Kraus[1]) an der Leitfähigkeit von Säurelösungen in Alkohol festgestellt, und zwar bei Zusatz von Wasser sowohl als von Salzen, die zur Komplexbildung neigen. Steigt der Prozentgehalt des Wassers in den methylalkoholischen Lösungen der Salze bis zu 30 % und mehr, so tritt nach dem Knickpunkt bei etwa 1·0 Volt noch ein zweiter zwischen 1·3 und 1·33 Volt auf, der der Zersetzungsspannung der Salzsäure in reinem Wasser entspricht. Für 10 %igen Wassergehalt liegt die Zersetzungsspannung bei 1·0 Volt und für reinen Methylalkohol bei 0·41 Volt, wobei die Salzsäure in allen Fällen 0·5 normal war. Demnach ändert sich die Zersetzungsspannung der Salzsäure nicht fortschreitend mit steigendem Wassergehalt, sondern die Mehrzahl der Kurven zeigt zwei ausgeprägte Knickpunkte bei 1·0 und 1·33 Volt. Da in reinem Methylalkohol der Knick bei etwa 0·41 Volt liegt, muss man den bei 1·0 Volt wohl der Bildung eines Komplexes in dem Lösungsmittelgemisch zuschreiben.

[1]) „Eigenschaften von Systemen mit elektrischer Leitfähigkeit." S. 176 bis 184: Leitfähigkeit von Elektrolyten in Lösungsmittelgemischen.

Der Einfluss des Wasserzusatzes auf Lithiumchlorid in Pyridin ist von Patten und Mott[1]) untersucht worden. Ihre Resultate sind nicht massgebend, da bei ihren Versuchen die Elektroden sich mit einer isolierenden Schicht überzogen hatten. Die von ihnen erhaltenen Kurven entsprechen in ihrer Gestalt den hier wiedergegebenen. Müller, Hölzl[2]) und andere untersuchten die Entladung des Lithiums in Lösungen von Lithium in Pyridin mit 5 und 10 % Wasser. Die erhaltenen Kurven waren vielfach geknickt und unregelmässig. Sie schreiben dies der Abscheidung von Lithiumhydroxyd zu. Lithiumchlorid geht mit Wasser überdies bekanntermassen Molekularverbindungen ein, demnach notwendigerweise auch mit einer Lösung von Methylalkohol und Wasser[3]).

Der Einfluss des Wasserzusatzes auf methylalkoholische Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumbromid kann die Gestalt der Kurven nicht sehr ändern, da die Ionen dieser einfach gebauten Salze schwerlich mit dem stark assoziierten Methylalkohol zur Komplexbildung neigen werden. Die Leitfähigkeit wurde jedenfalls durch Wasserzusatz nicht stark verändert.

Erörterung der Stromspannungskurven.

Die Stromspannungskurven in alkoholischer Lösung zeigen sämtlich einen einzigen charakteristischen Knickpunkt, der ziemlich scharf ausgeprägt ist. In wässerigen Lösungen wurden zwei deutlich verschiedene Knickpunkte festgestellt, wovon der eine, und zwar der bei der kleineren Spannung, nicht mit sichtbarer Zersetzung parallel geht, was bei dem zweiten aber untrüglich der Fall ist.

Die Werte der Entladungsspannung wurden in Alkohol sehr viel niedriger gefunden als in Wasser. Andere Untersuchungen an Pyridinlösungen ergaben viel höhere Werte als in wässeriger Lösung. Müller gibt für 1 norm. Lithiumchlorid in Pyridin 3·8 bis 4·0 Volt als Zersetzungsspannung an und für 0·1 norm. Lösung 4·5 Volt, Patten und Mott fanden 4·0 und 4·15 Volt als gesamte Polarisationsspannung der Zelle in Pyridin- bzw. Acetonlösung, während der von uns in Methylalkohol gefundene Wert für 0·1 norm. Lithiumchlorid nur 1·2 Volt beträgt.

Für die hier untersuchten Substanzen zeigt sich in methylalkoholischer Lösung die gleiche Reihenfolge der Zersetzungsspannung wie in wässeriger, sie nehmen in der Reihe *LiCl*, *KBr*, *HCl*, *KJ* ständig ab.

---

[1]) A. a. O.

[2]) A. a. O.

[3]) Kraus, a. a. O.

Zusammenfassung.

1. Für Kaliumjodid, Kaliumbromid, Lithiumchlorid und Chlorwasserstoff wurden in reinem Methylalkohol Stromspannungskurven aufgenommen, die Zersetzungsspannungen bestimmt und die Kurven mit denen in wässeriger Lösung verglichen.

2. Bei Lithiumchlorid wurde festgestellt, dass schon die Gegenwart von Spuren Wassers die Gestalt der Zersetzungskurve ändert.

3. Es zeigte sich, dass die Werte für die Zersetzungsspannung von Lösungen in reinem Methylalkohol tiefer liegen als in wässerigen Lösungen, aber dieselbe Reihenfolge zeigen, nämlich absteigend von Lithiumchlorid über Kaliumbromid zu Chlorwasserstoff und Kaliumjodid.

Sachregister zu Band 121—125.

Jahreszahlen.
1926: Band 121 bis 124. 1927: Band 125.

Autorenregister zu Band 121—125.

Jahreszahlen.

1926: Band 121 bis 124. 1927: Band 125.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

[illegible]YSIKALISCHE CHEMIE

[illegible]OMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

[illegible] BECKMANN-[illegible], BERTHELOT-[illegible], [illegible] GOLDSCHMIDT-[illegible], [illegible] HANTZSCH-[illegible], HORSTMANN-[illegible], [illegible] LE CHATELIER-[illegible], LEHMANN-[illegible], MENSCHUTKIN-[illegible], L. MEYER-[illegible], V. MEYER-[illegible], NILSON-[illegible], NOYES-[illegible], PETTERSSON-[illegible], RAMSAY-[illegible], RAOULT-[illegible], [illegible] STOHMANN-[illegible], THOMSEN-[illegible], [illegible] WAAGE-[illegible], WALDEN-[illegible] [illegible]

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

[illegible] OSTWALD und J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

[illegible] BODENSTEIN und [illegible] C. DRUCKER

BAND 126

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

[illegible]DEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1927

PRINTED IN GERMANY